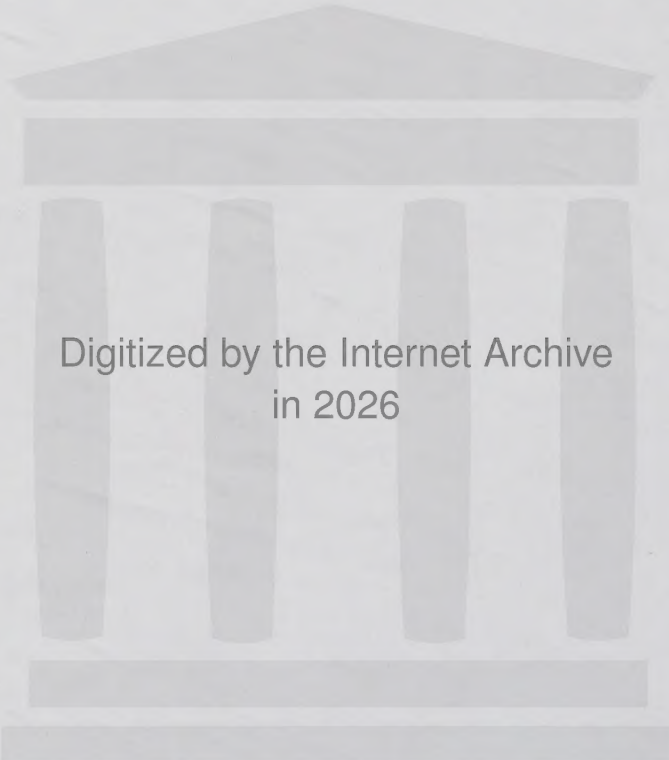




Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zum thermischen und magnetischen
Verhalten in pseudobinären Systemen des
Typs Alkalichlorid - Neptunium(IV)chlorid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Thomas Lehmann

aus

Villingen

1984

Die Darstellung des Lebens Werkes, sowie die in der Vorlesung
besprochenen Punkte werden in der mündlichen Prüfung abgefragt.

Wien, am 10. Juli 1984

Ich bin sehr dankbar für die Teilnahme an der Vorlesung und
den Besuchen der Bibliothek für die wertvollen Hinweise, die mir
für meine Arbeit zugekommen sind. Ich hoffe, dass Sie
auch weiterhin mit mir zusammenarbeiten werden und ich Sie
auch weiterhin als Berater und Helfer annehmen werde.

Respektvoll,
Prof. Dr. F. Weigel

ausgegeben: Prof. Dr. F. Weigel, Institut für Geschichte der
Medizin, 1040 Wien, Albrechtsplatz 11

Prof. Dr. W. Beck

Prof. Dr. F. Weigel

Prof. Dr. F. Weigel

Die mündliche Prüfung wird am 24. Juli 1984 stattfinden.

Prof. Dr. F. Weigel, Institut für Geschichte der
Medizin, 1040 Wien, Albrechtsplatz 11

Prof. Dr. W. Beck, Institut für Geschichte der
Medizin, 1040 Wien, Albrechtsplatz 11

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Weigel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1984

Die Durchführung dieser Arbeit wurde mir in großzügiger Weise von meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. F. Weigel,

Leiter der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, ermöglicht. Für seine Unterstützung und sein Verständnis in allen praktischen und theoretischen Fragen und das in mich gesetzte Vertrauen möchte ich mich aufrichtig bedanken.

Besonderen Dank für die fruchtbaren Fachgespräche möchte ich

Herrn Dr. R. Marquart

aussprechen, der mich bei der Lösung praktischer Aufgaben und theoretischer Fragen unterstützt hat.

Hervorheben möchte ich an dieser Stelle

Herrn Dr. V. Wishnevsky

und

Herrn Dr. W. Schuster

für die Mitwirkung bei den magnetischen Messungen.

Herrn Dr. G. Hoffmann, Herrn D. Stephan, Frl. I. Mahler und allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich sehr herzlich für ihre selbstlosen Hilfestellungen.

Der feinmechanischen Werkstatt, unter der Leitung von Herrn Ober, gilt mein Dank für die Fertigung der Präzisionsteile zum Aufbau des Suszeptometers.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Apparatives	2
2.1. Die Inertgasglovebox	2
2.2. Ausstattung der Inertgasbox	6
2.2.1. Die DTA - Apparatur	6
2.2.2. Der DTA - Meßkopf	8
2.2.3. Die Probenanordnung	9
2.2.4. Die Mikrowaage	10
2.2.5. Der Feuchtigkeitsanalysator	10
2.3. Röntgenuntersuchungen	13
3. Die Systeme ThCl_4 - Alkalichlorid	15
3.1. Darstellung von Thorium(IV)-chlorid	15
3.2. Das System $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$	20
3.3. Das System $\text{RbCl} - \text{ThCl}_4$	26
3.4. Erläuterung zum Phasendiagramm $\text{RbCl}-\text{ThCl}_4$	29
4. Darstellung von Neptunium(IV)-chlorid	31
4.1. Die Apparatur	31
4.2. Die Umsetzung von NpO_2 mit Chlor	34
4.3. Das System $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$	39
4.4. Erläuterung zum Phasendiagramm $\text{RbCl}-\text{NpCl}_4$	45
5. Aufbau eines Pendelsuszeptometers	56
5.1. Allgemeines	56
5.2. Grundprinzip	57
5.3. Bestimmung der Parameter	62

II

6. Apparatives	65
6.1. Allgemeines	65
6.2. Der Magnet	66
6.3. Der Power - Supply	66
6.4. Der Laser	71
6.5. Die Optik	74
6.6. Kopf der Pendelaufhängung	76
6.6.1. Das Pendel	82
6.6.2. Die Sensibilität des Pendels	83
6.7. Die Probenbehälter	85
6.8. Die Ladevorrichtung	90
6.9. Das Kühlaggregat der Suszeptibilitäts- apparatur	95
6.9.1. Der Kryostat	96
6.9.2. Die Temperaturkontrolle	98
6.9.3. Die Heliumzufuhr	99
7. Das Magnetfeld	100
7.1. Vermessung des Magnetfeldes	100
7.2. Bestimmung der Feldgradienten	103
8. Eichmessungen zur Bestimmung der Apparate- konstante	108
8.1. Durchführung einer Messung	108
8.2. Kalibrierung der Apparatur	112
8.3. Eichmessungen	116
9. Suszeptibilitätsmessungen	122
9.1. Cs_2NpCl_6	124
9.2. Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)	127
9.3. $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	130

III

10. Diskussion der Suszeptibilitätsmessungen	133
11. Zusammenfassung	143
12. Anhang	145
13. Literaturverzeichnis	154
Lebenslauf	

1. Einleitung

Die ersten Phasendiagramme der Actinidentetrachloride mit Alkalichloriden sind vor mehr als 30 Jahren untersucht worden (1)(2)(3)(4). In diesen Untersuchungen stand für das Actinidentetrachlorid der Uranvertreter. UCl_4 wurde mit LiCl , NaCl , KCl und CsCl umgesetzt.

Erst zehn Jahre später untersuchte man die Plutoniumphasendiagramme von PuCl_3 mit sowohl den Alkali- als auch Erdalkalichloriden (5)(6)(7)(8)(9).

Um so erstaunlicher ist, daß bislang die Phasendiagramme von Neptuniumchloriden noch nicht untersucht wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun als erster Vertreter des Elements 93 das NpCl_4 mit RbCl umgesetzt. Das einzig bekannte Alkalineptuniumchlorid war das Dicaesiumhexachloroneptunat (IV), Cs_2NpCl_6 , welches aus der Lösung präpariert worden war (10).

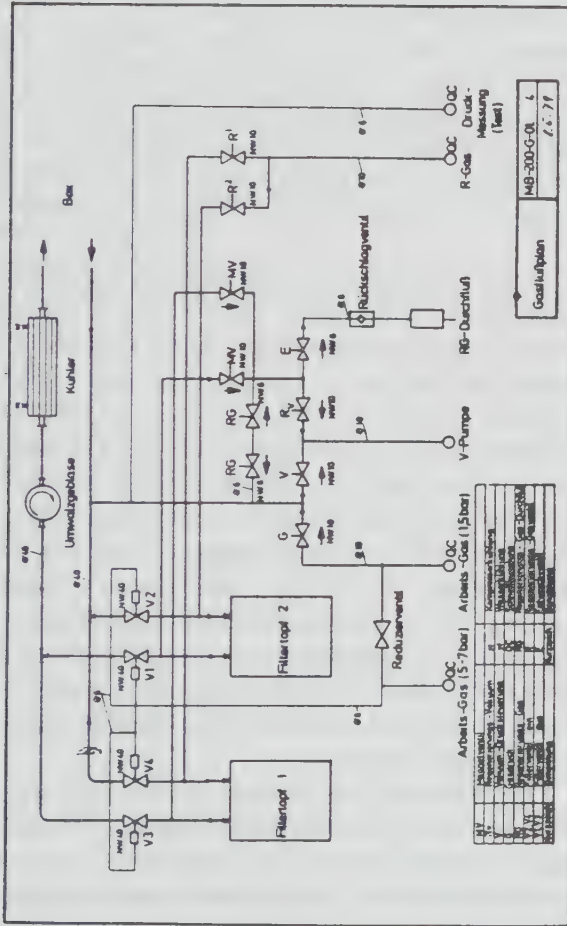
Bevor mit Neptunium gearbeitet wurde, fanden Versuche mit Thorium statt. Hierbei wurde die Methodik an einigen Modellsystemen Alkalichlorid - ThCl_4 studiert.

Ferner sollte im Rahmen dieser Arbeit ein Pendelsuszeptometer aufgebaut werden, mit dem unter anderem das magnetische Verhalten dargestellter Neptuniumverbindungen studiert werden sollte.

2. Apparatives

2.1. Die Inertgasglovebox

Eine Inertgas-Gloveboxanlage mit dazugehöriger Gasreinigungsanlage wurde von der Firma Braun, Garching, bereitgestellt. Als Arbeitsgas diente Argon, das über Staubfilter aus der Box abgesaugt wurde und anschließend durch einen Reiniger, in dem Wasser und Sauerstoff entfernt wurden, strömte. Das Filter verhinderte, daß Staub oder Aktivität in das Reinigungssystem gelangte. Das Entfernen von H_2O erfolgte mit Hilfe eines Molekularsiebes, Reste von O_2 wurden mit Hilfe eines Kupferkatalysators entfernt. N_2 wurde über Ti-Schwamm entfernt. Durch ein weiteres Filter wird das gereinigte Argon mit Hilfe des Umwälzgebläses in die Glovebox zurückgeführt, so daß eine gleichmäßige Gaszirkulation gewährleistet war (11). Für eine konstante Arbeitstemperatur in der Box diente ein Wärmeaustauscher, der eine Kühlung des in die Box zurückgeführten Gases bewirkte und hinter das Gebläse geschaltet war. Der Gasflußplan der Anlage ist in der Figur 1 gezeigt.



Figur 1 : Gasflußplan

Ein Druckregelungssystem ermöglichte einen kontinuierlichen vorgewählten Arbeitsdruck, der über einen Sollwertgeber automatisch gesteuert wurde. Die Vakuumpumpe, die für den notwendigen Unterdruck in der Box erforderlich war, ist an die allgemeine Laborabluftanlage angeschlossen. Aus Sicherheitsgründen war ein Ölabscheider und ein Filter der Firma Dräger an die Pumpe angeschlossen, so daß möglich vorkommende Restaktivität aus dem Pumpengas entfernt wird.

Die Inertgasanlage ist mit zwei parallel geschalteten Gasreinigern (Filtereinheit 1 und 2) ausgestattet. Damit besteht die Möglichkeit das eine Filter zu regenerieren, während das zweite Filter die Box mit Reinst-Argon über den Umwälzbetrieb weiter versorgt. Über ein vorprogrammiertes Schaltwerk wird schrittweise das zu reinigende Filter regeneriert. Dabei wird das Molekularsieb mit Argon gespült, ausgeheizt und in wasserfreien Zustand überführt. Der Kupferkatalysator wird bei erhöhten Temperaturen mit einem Argon-Wasserstoff-Gemisch (6.5% H_2) reaktiviert. Abschließend wird durch Kühlung die vorgegebene Betriebstemperatur in der Box eingestellt. Die Regenerierung dauert ca. 6 Stunden. Da die Umwälzanlage in vieler Hinsicht wie ein Exsikkator wirkt, muß sie bei Arbeiten mit kristallwasserhaltigen Substanzen abgeschaltet werden.

Für das Ein- und Ausschleusen gibt es zwei Möglichkeiten. Auf der rechten Seite der Box ist eine Schleuse aus Edelstahl angeflanscht, die außen und innen einen schweren, gasdichten Deckel trägt und gesondert mit Argon gespült werden kann, wobei das Spülargon nach Gebrauch über ein Filter in die Labor-Abluftanlage abgegeben wird. Ferner besteht die Möglichkeit die Schleuse zu evakuieren, bevor das Spülen stattfindet. Bei geschlossenen Gefäßen empfiehlt es sich jedoch, auf das Evakuieren zu verzichten und dafür

längere Zeit zu spülen, damit die Gefäße nicht ausblasen.

Auf der linken Seite der Box befindet sich ein gekerbter Stutzen für einen Standardfolienschlauch. Am äußeren Ende ist der Folienschlauch verschweißt und auf der anderen Seite mit einem gasdichten Deckel begrenzt, der von innen geöffnet und geschlossen werden kann. Über diesen Folienschlauch wird im "bag-in" - "bag-out" - Verfahren der Ausschleusvorgang durchgeführt. Eventuell eingebrachte Luft wird dabei nach dem Verdünnungsprinzip durch Argon verdrängt. Damit wird eine Verunreinigung der Inertgasbox durch Luft weitgehend ausgeschlossen.

2.2. Ausstattung der Inertgasglovebox

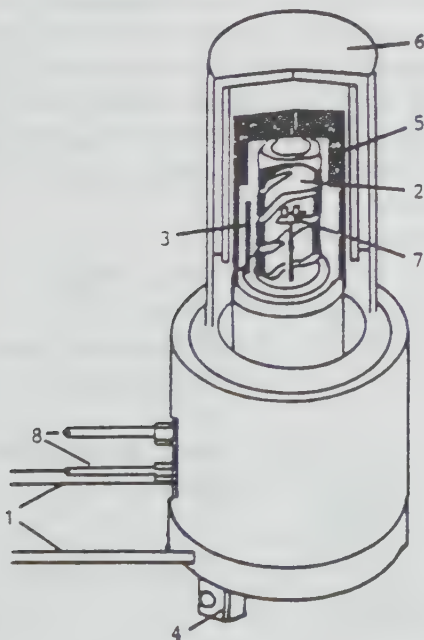
2.2.1. Die DTA - Apparatur

Im rechten Teil der Inertgasbox war der Ofen einer Linseis - DTA - Apparatur installiert; die zugehörigen Steuergeräte und Laborschreiber waren außerhalb der Box installiert. Der Anschluß des Ofens erfolgte über Bohrungen in einen Edelstahl-Blindflansch, durch die die Verbindungsleitungen eingeführt und mit einer Dichtungsmasse (Zweikomponenten-Kleber) kontaminationsdicht befestigt wurden.

Für die Kühlwasserdurchführungen wurde ebenfalls ein Blindflansch zweimal durchbohrt und mit Kupferrohren versehen, die mit Hartlot am Flansch befestigt wurden. Mit Swagelok-Verbindungen (Firma BEST, Garching) wurde vom Cu-Rohr mittels flexibler Teflonschläuche der Wasserkreislauf zum Ofen hin geschlossen. Diese Teflonschläuche sind so dicht, daß Diffusion von Wasser in das Inertgassystem nicht zu befürchten ist. Starre Kupferrohre konnten nicht verwendet werden, da die Zu- und Ableitung des Kühlwassers am beweglichen Teil des Ofens angebracht sind.

Die Stromzufuhr zur Beheizung des Ofens erfolgte über einen speziellen Flansch (Firma Leybold-Heraeus, München), an den die Stromkabel angelötet waren.

Der DTA-Ofen ist in der Figur 2 schematisch dargestellt. Als Heizelement dient ein bifilar geschnittenes Heizrohr aus SiC. Das Steuerelement ist parallel zum Heizrohr in zwei Sintertonerde-Kapillaren angeordnet. Der Anschluß des Steuerelements befindet sich unter dem Kühlflansch des Ofens, da an dieser Stelle die Temperatur konstant gehalten wird. Das Heizrohr wird durch ein poröses Schamotterrohr abgedeckt, über das die gut isolierte Ofenhaube kommt. Die Innenkeramik und die Isolationskappe sind leicht abnehmbar, damit der Ofen zu bestimmten Zwecken relativ schnell abkühlen kann. In die wassergekühlte Grundplatte des Ofens ist ein Gewinde eingeschnitten, in das von unten das Schutzrohr geschraubt ist. Dieses Schutzrohr ist aus dicht gesintertem Aluminiumoxid und ermöglicht Messungen unter Vakuum oder bestimmter Gasatmosphäre.

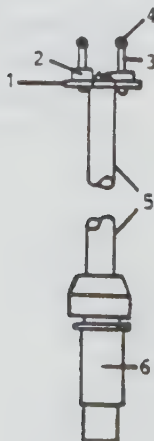


- 1) Wasserkühlung
- 2) SiC-Heizelement
- 3) Steuerthermoelement
- 4) Anschluß Steuerthermoelement
- 5) Innenkeramik aus Al_2O_3
- 6) Isolationskappe
- 7) Meßkopf für Probe- und Referenzsubstanz
- 8) Stromversorgung des Ofens

Figur 2 : Der DTA -Ofen

2.2.2. Der DTA - Meßkopf

Auf einer Aluminiumoxidplatte (1) sind zwei Sockel (2) angebracht, die jeweils eine dünne Zweilochkapillare (3) mit dem Thermoelement tragen. Die Al_2O_3 - Platte wird von einer Vierlochkapillare (5) getragen, an der unten ein Präzisionsstecker (6) befestigt ist. Der Stecker (6) befindet sich auf einer auf 2 Justierschrauben gelagerten Grundplatte, deren Position mit Hilfe von Justierschrauben verändert werden kann, so daß der Meßkopf in einer x-y-Ebene im Inneren des Ofens der thermischen Geometrie angepaßt werden kann. Eine Drehung von 360° an den Justierschrauben bewirkt eine Abweichung von 1 mm in der x- bzw. y-Achse. Aus Vorversuchen ergab sich, daß die thermische Geometrie nicht notwendigerweise mit der Mitte der Ofengeometrie exakt zusammenfällt. Der Meßkopf wird über die Justierschrauben so ausgerichtet, daß eine gute Basislinie über den gesamten Temperaturbereich (Raumtemperatur bis 1300°C) gemessen wird. Der Meßkopf ist mit einem Pt-Pt/Rh - Thermoelement ausgerüstet und in der Figur 3 dargestellt.



- (1) Al_2O_3 - Platte
- (2) Sockel
- (3) Zweilochkapillare
- (4) Thermoelementlötstelle
- (5) Vierlochkapillare
- (6) Stecker

Figur 3 : DTA - Meßkopf

2.2.3. Die Probenanordnung

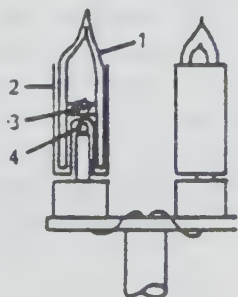
Die Ergebnisse einer DTA - Kurve werden durch die Probenanordnung am Meßkopf empfindlich beeinflusst (12) (13). Unter den Begriff Probenanordnung fallen das Trägermaterial und die Geometrie der Probengefäße, die Stellung und Größe der Thermoelemente, sowie die Verteilung der Substanz in der Probenhalterung.

Die Größe der Thermoelemente ist vom Hersteller (Firma Linseis, Selb) vorgegeben (Durchmesser der Thermoelementlötstellen am Meßkopf beträgt 2 mm, Durchmesser der Thermoelementdrähte ist 0.5 mm). Für die Probenhalterung können, je nach Bedarf, Platintiegel, Platinhülsen und Aluminiumoxidtiegel verwendet werden; die Geometrie dieser Behälter ist zylindrisch (Volumina: Pt-Tiegel = 0.12 cm^3 , Pt-Hülsen = 0.17 cm^3 , Al_2O_3 -Tiegel = 0.09 cm^3).

Die Empfindlichkeit ist um so höher, je größer die Wärmeleitfähigkeit und je geringer die Wärmekapazität und die Masse der Probenbehälter in einer solchen Anordnung ist (14). Am besten haben sich bei Vorversuchen die dünnwandigen Pt-Tiegel bewährt, da ihre thermischen Eigenschaften, wie Wärmekapazität und Temperaturleitfähigkeit gegenüber den Al_2O_3 -Tiegeln, zu besseren DTA-Kurven beitragen.

Da die eingesetzten Substanzen sublimabel sind, wurden alle Proben in Quarzkapillaren abgefüllt und diese dann zugeschmolzen. Die Pt-Tiegel haben nun eine Stützfunktion für die Quarzkapillaren. Eine solche Probenanordnung, wie sie für diese Arbeit eingesetzt wurde, ist in der Figur 4 dargestellt.

Figur 4 :
Probenan-
ordnung



- (1) Abgeschmolzene Quarzkapillare
- (2) Platintiegel
- (3) Probensubstanz
- (4) Thermoelementlötstellen des Meßkopfes

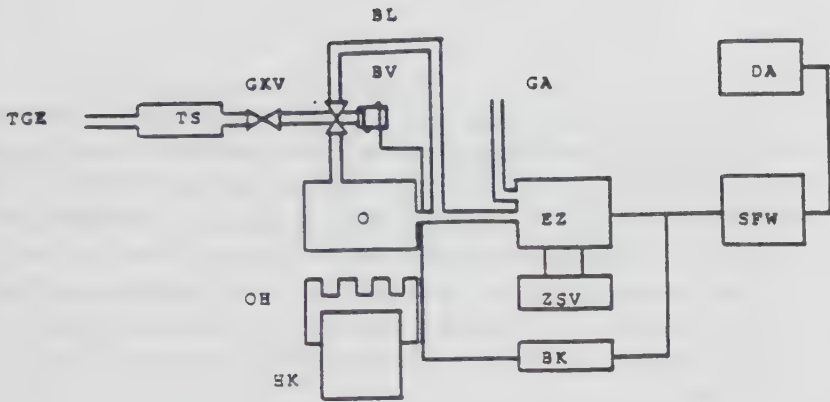
2.2.4. Die Mikrowaage

Im zweiten Trakt der Inertgasglovebox war eine elektronische Mikrowaage (Firma Sartorius, Göttingen, Typ 4401) installiert. Auch hier wurden der elektronische Steuerteil und das Balkenwaagesystem getrennt. Der in der Box befindliche Waagenteil ist über zwei achtpolige Elektrodurchführungen (Firma Leybold-Heraeus, München, Typ KF 40) mit der Steuerelektronik außerhalb der Box verbunden. Die Waage verfügt über zwei Meßbereiche, deren Sensibilitäten 1 bzw. 10 µg betragen.

2.2.5. Der Feuchtigkeitsanalysator

Zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes der eingesetzten Substanzen wurde ein Moisture Analyzer (Firma DuPont de Nemours, Modell 902H) hinter der Mikrowaage in der Inertgasbox eingebaut. Der Aufbau des Feuchtigkeitsanalysators ist in der Figur 5 schematisch dargestellt (15)

Die zu analysierende Probe wird gewogen und in einem Quarzschiffchen in den Ofen eingebracht. Durch die Ofenhitze wird das an die Probensubstanz gebundene H_2O verdampft. Das Argonträgergas wird mit Hilfe eines Molekularsiebes getrocknet und transportiert die Feuchtigkeit zu der Elektrolysezelle. Zwischen zwei spiralförmigen Elektroden befindet sich P_2O_5 , an dem der Wasserdampf absorbiert wird. Durch den zwischen den Elektroden fließenden Strom wird das Wasser elektrolytisch in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten und gelangen mit dem Trägergas aus der Zelle, wobei das P_2O_5 coulometrisch regeneriert wird. Die Gesamtfeuchtigkeit



Legende:

TGE = Trägergaseinlaß	TS = Trockensieb
GKV = Gasflußkontrollventil	BL = Bypass-Line
BV = Bypass-Ventil	GA = Gasauslaß
DA = Digital-Anzeige	O = Ofen
EZ = Elektrolyse-Zelle	SFW = Spannung-Frequenz-Wandler
OH = Ofen-Heizung	HK = Heizungskontrolle
ZSV = Zellen-Stromversorgung	
BK = Bypass-Kontrolle	

wird durch Integration des für die Elektrolyse aufgebrauchten elektrischen Stromes über einen Spannungs-Frequenz-Wandler digital in Mikrogramm angezeigt. Um eine Übersättigung an Feuchtigkeit am P_2O_5 zu vermeiden, wird der Gasstrom zum Ofen hin unterbrochen und über ein Bypass-Ventil direkt in die Elektrolysezelle umgeleitet, bis der elektrische Widerstand der Zelle einen bestimmten Wert überschreitet. Zur Eichung des Gerätes dient Bariumchlorid-Dihydrat, $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes einer Substanz wird zuerst das leere Quarzschiffchen im Ofen vermessen und die sich dabei ergebende Nullrate vom angezeigten Wassergehalt der Probe subtrahiert. Es empfiehlt sich sowohl vor wie nach einer Messung oder Meßreihe eine Eichung mit $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$ durchzuführen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, einen für das Meßergebnis möglicherweise anfallenden Korrekturfaktor anzubringen.

Auch beim Einbau des Moisture Analyzers wird in einen aktiven und inaktiven Teil aufgegliedert. Zu ersterem gehört der Ofen mit Gebläse, die Elektrolysezelle und das Spülgassystem, die im Inneren der Box installiert sind. Die elektronische Steuer- und Regelapparatur befindet sich außerhalb der Box. Die Meßleitungen und die Trägergasleitung wurden mit Hilfe spezieller Bauteile der Firma Leybold-Heraeus in die Box eingeführt.

Nach Einbau der DTA, der Mikrowaage und des Moisture-Analyzers wurde deren einwandfreie Funktion inaktiv getestet, die Boxscheiben abgedichtet, fest verschraubt und der Inertgasbetrieb aufgenommen.

2.3. Röntgenuntersuchungen

Die röntgenographische Charakterisierung der Substanzen wurde mit Hilfe von Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen durchgeführt. Die Arbeitsbedingungen für die Röntgenaufnahmen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt (16) (17) (18) (19).

Gerätetyp	Iso-Debyeflex 2002 (R.Seifert & Co.)
Kamera	Durchmesser: 57.5 mm
Strahlung	Cu-K α mit Ni-Filter
Wellenlänge	1.54178 Å
Hochspannung	50 kV
Anodenstrom	35 mA
Röntgenfilm	Osray T4, Agfa
Belichtung	30, 60, 90 und 120 min

Tabelle 1 : Technische Daten des Röntgengerätes

Die röntgenographischen Untersuchungen der stark α -aktiven und extrem feuchtigkeitsempfindlichen Actinidenhalogenide mußten in abgeschmolzenen Quarzröntgenkapillaren durchgeführt werden. Das Füllen der Kapillaren erfolgte in einem in unserem Labor bewährten Verfahren, das eine Außenkontamination der Kapillaren verhinderte. Die trichterförmige Kapillare mit unten angeschmolzenem Quarzfuß wird in ein halbseitig geschlossenes Glasrohr eingebracht und die

Öffnung des Glasrohres mit Pizein abgedichtet. Nach dem Füllen wurden die Öffnungen der Kapillaren ebenfalls mit Pizein verschlossen und in einem Schutzrohr aus Glas von der Inertgasbox in die Neptuniumbox umgeschleust.

Dort wurde die Kapillare am Trichter vorsichtig aus dem Glasrohr gezogen. Der Fuß der Kapillare wurde mit einer gummiummantelten Pinzette festgehalten. Die Kapillare wurde dann mit Hilfe eines Mikrobrenners abgeschmolzen und in einem Präparateglas aus der Neptuniumbox ausgeschleust. Unter einem Stereomikroskop wurde die Kapillare auf Dichtigkeit geprüft und vor dem Justieren in dem Goniometerkopf sicherheitshalber noch mit 2N HCl und Aceton gespült.

Die Intensitäten der beobachteten Linien wurden visuell geschätzt und relativ zueinander angegeben.

3. Die Systeme ThCl₄ - Alkalichlorid

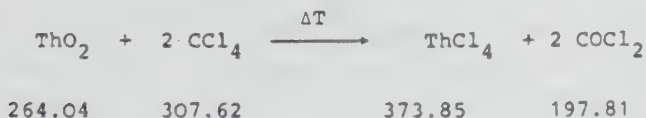
Für die Verwendung von Thorium bei den Modell-
untersuchungen sprechen drei Gründe:

1. Thorium ist in größeren Mengen verfügbar.
2. Es ist ein Glied in der sich analog ver-
haltenden Actinidenreihe.
3. Thorium ist wesentlich schwächer radioaktiv
als Neptunium (Spezifische Aktivität von
Thorium-232 = $1.11 \cdot 10^{-7}$ Ci/g, spezifische
Aktivität von Neptunium-237 = $6.9 \cdot 10^{-4}$ Ci/g
(20)).

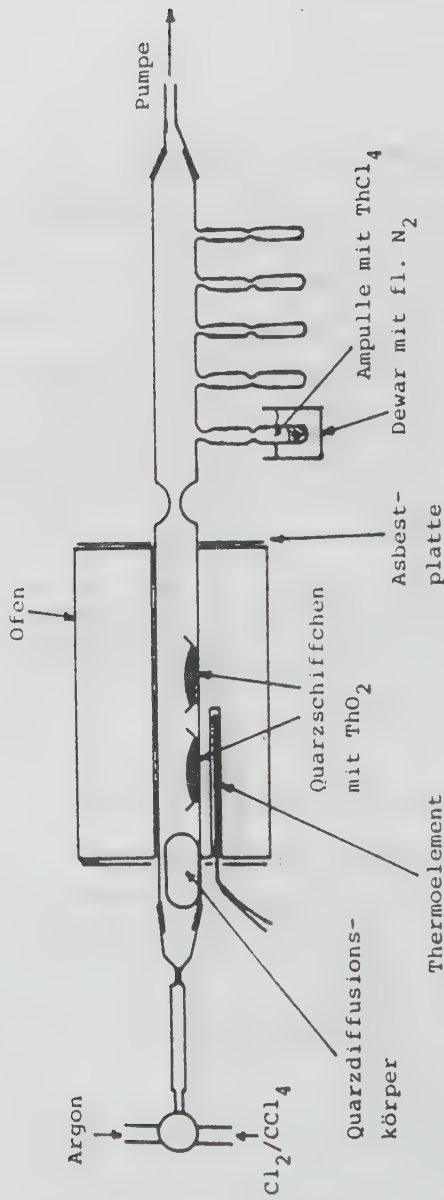
Es ist in unserem Laboratorium üblich, daß sämt-
liche Schritte zur Durchführung eines radioaktiven Versuches
zunächst mittels in- oder halbaktiver Präparate (z.B.
Thorium oder Uran) im 'Mockup' erprobt werden.

3.1. Darstellung von Thorium(IV)-chlorid

Die Darstellung von Thorium(IV)-chlorid ThCl₄
erfolgt durch Chlorieren von Thoriumoxid mit dem Dampf
einer mit Chlor gesättigten Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (21)
nach folgender Reaktion (nach A. Voigt und W. Biltz (22),
W. Klemm und J. Rockstroh (23), H. v. Wartenberg (24) und
C. Matignon und M. Bourion (25)):



Die für die Umsetzung verwendete Apparatur ist in Figur 6
gezeigt. Da die Actinidenhalogenide extrem feuchtigkeits-



Figur 6 : Apparatur zur Darstellung von Thorium(IV)-chlorid

empfindlich sind, wurde unter Argonatmosphäre gearbeitet. Nachdem die Quarzschiffchen mit ThO_2 beladen und im Ofen untergebracht waren, wurde der Ofen mit 4°C pro Minute aufgeheizt. Gleichzeitig wurde das Reaktionsrohr mit Argon gespült. Mit Hilfe eines Gebläsebrenners heizte man die Apparatur aus, um letzte Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

Dann wurde der Dampf des Cl_2/CCl_4 - Gemisches über das Oxid geleitet und dieses bei einer Temperatur von $800 - 900^\circ\text{C}$ zum Chlorid umgesetzt. Innerhalb von 2 - 3 Stunden wurde dabei die Temperatur von Raumtemperatur auf 900°C gesteigert. Der Gasstrom muß sehr schwach sein, damit das Thorium(IV)-chlorid in großen, weißen, kristallinen Nadeln am kälteren Teil des Reaktionsrohres abgeschieden wird. Bei zu stark eingestelltem Gasstrom entsteht ein Aerosol, welches sich am Quarzrohr als hauchdünne weiße Schicht abscheidet, die nur schwer quantitativ entfernt werden kann. Die Geschwindigkeit des Chlors wurde beim Durchleiten durch die CCl_4 - Lösung, die gleichzeitig als Blasen zählt, eingestellt und kontrolliert (3 - 5 Blasen pro Minute).

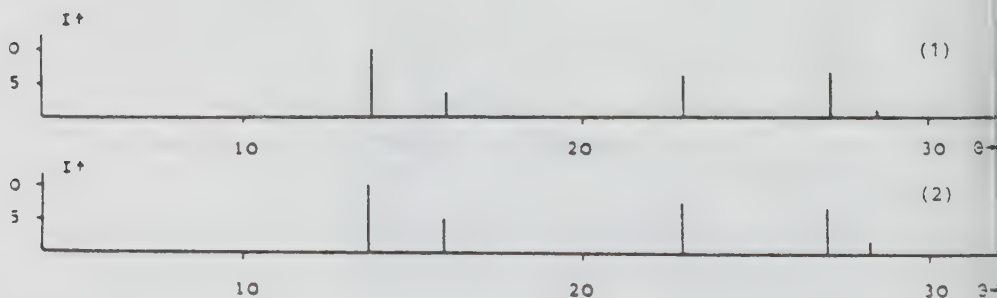
Die Abschmelzampullen wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das ThCl_4 hineinsublimiert. Anschließend mußte man die Ampullen wieder auftauen und durch leichtes Erwärmen mit dem Handgebläse das mit dem ThCl_4 zusammen ausgefrorene Cl_2/CCl_4 - Gemisch aus den Ampullen heraustreiben. Dies ist notwendig, da beim Abschmelzen die Ampullen so heiß werden, daß anwesendes CCl_4 durch Pyrolyse zersetzt wird und das ThCl_4 dann durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff verunreinigt ist.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Thorium(IV)-chlorids stellte sich heraus, daß das eingesetzte Oxid (zu hoch geglüht!) chemisch wenig reaktiv war und schlecht chloriert werden konnte. Das Oxid wurde daher mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, die Schmelze abgeschreckt und in Schwefelsäure gelöst.

Aus dieser Lösung wurde mit Ammoniumoxalat das Thorium als Oxalat gefällt und über eine Hahn'sche Nutsche abgesaugt. Das Thoriumoxalat wurde anschließend bei 400 °C zum Oxid verglüht. Das so gewonnene, fein verteilte Thoriumoxid erwies sich als wesentlich reaktiver als das hochgeglühte Präparat und ließ sich deshalb viel besser chlorieren.

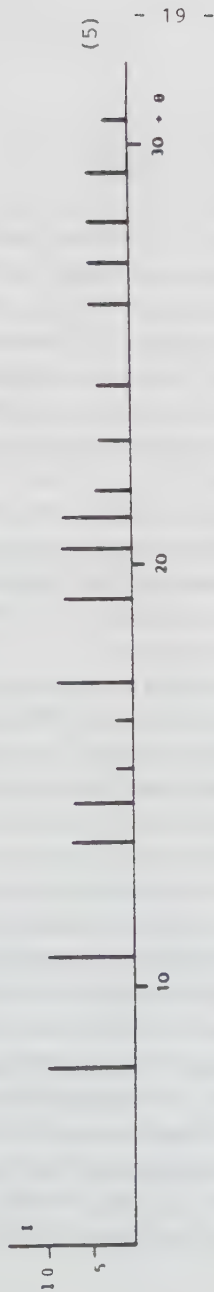
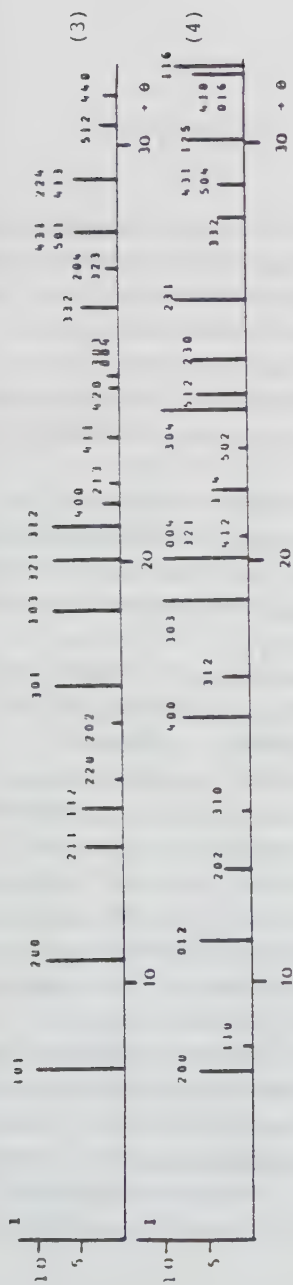
Das eingesetzte Thoriumoxid und das erhaltene Thorium(IV)-chlorid wurden zur Identifizierung röntgenographisch untersucht und mit den Daten der ASTM - Kartei verglichen.

Die Strichdiagramme 1 - 5 zeigen die Übereinstimmung zwischen der ASTM - Kartei und den Daten der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Präparate.



Strichdiagramm 1 : ThO_2 ASTM - Kartei Nr. 4-0556

Strichdiagramm 2 : ThO_2 (diese Arbeit)



Strichdiagramm 3 : ThCl_4 ASTM - Kartei Nr. 4-0204

Strichdiagramm 4 : $\beta\text{-ThCl}_4$ ASTM - Kartei Nr. 20-1272

Strichdiagramm 5 : ThCl_4 (diese Arbeit)

3.2. Das System NaCl - ThCl₄

Da bei den Vorversuchen noch keine Mikrowaage in der Inertgasbox vorhanden war, erfolgte die Gewichtsbestimmung der beiden Komponenten auf einer Analysenwaage mit etwas geringerer Genauigkeit. Hierzu wurde das ThCl₄ in ein vorher ausgewogenes trockenes Präparateglas gefüllt, gut verschlossen, ausgeschleust und auf der Analysenwaage gewogen; danach wurde dieses Präparateglas wieder in die Inertgasbox zurückgeschleust.

Für die verschiedenen Zusammensetzungen vom Typ Na_xThCl_{4+x} wurden die für die einzelnen Mischungen benötigte Menge an NaCl berechnet. Die errechneten Mengen an NaCl wurden ausgewogen und ebenfalls in Präparategläschen in die Inertgasbox eingeschleust.

Dabei wurde zum ausgewogenen ThCl₄ das NaCl additiv hinzugegeben, bis man von 90 Mol% ThCl₄ : 10 Mol% NaCl zu dem Verhältnis 10 Mol% ThCl₄ / 90 Mol% NaCl gelangte.

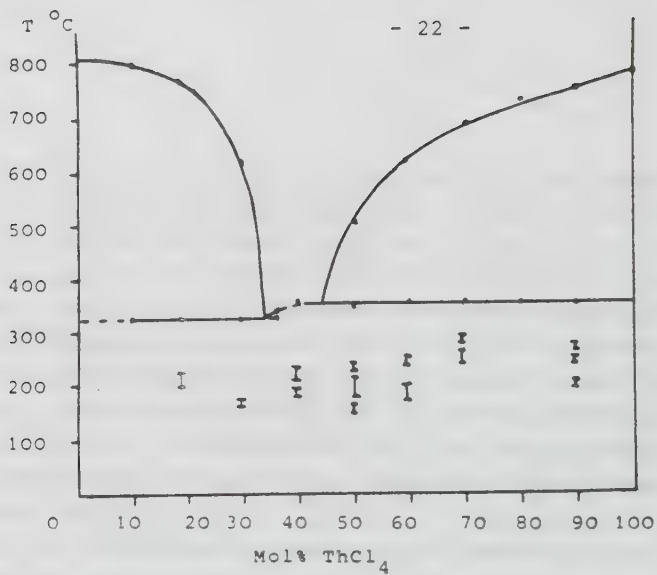
Das jeweilige Gemisch aus ThCl₄ und NaCl wurde im Achatmörser 5 Minuten lang innig vermischt, fein gepulvert und in die vorbereiteten Quarzröhrchen gegeben. Für das nächste Mischungsverhältnis wurde dann erneut die berechnete Menge an NaCl zu dem vorher hergestellten Gemisch zugegeben und in ein Quarzröhrchen abgefüllt. Da ein Abschmelzen der Quarzröhrchen in der Inertgasbox nicht möglich ist, mußten diese Operationen außerhalb der Box erfolgen.

Bei diesem Abschmelzvorgang wurde in Vorversuchen festgestellt, daß die Quarzröhrchen so stark erhitzt wurden, daß das ThCl₄ aus dem Probenraum heraussublimierte. Daher wurde eine Methode entwickelt, die diese Sublimation verhindert. Hierzu wurde ein Kupferrohr in flüssigen Stickstoff getaucht. Dann schob man das kalte Kupferrohr über die Quarz-

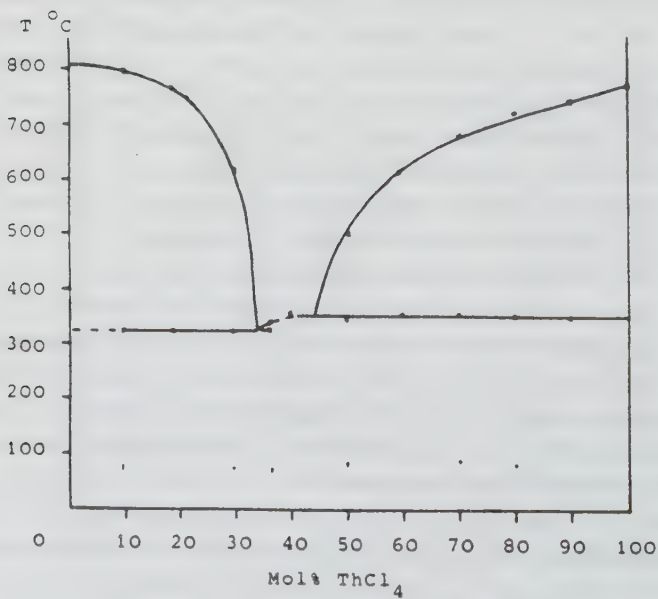
röhrchen bis dicht vor die Abschmelzstelle. Unter diesen Bedingungen ließ sich eine Sublimation des ThCl_4 verhindern. Zwei Methoden zum Verschließen der Proberöhrchen wurden angewandt, um zu verhindern, daß zwischen dem Ausschleusen aus der Inertgasbox und dem Abschmelzen der Quarzröhrchen Feuchtigkeit an die Substanzen gelangen konnte. Die erste Methode bestand darin, daß das Proberöhrchen (ca. 12 cm lang) 11 cm oberhalb der Substanz mit Klebstoff (Uhu) verschlossen wurde. Dazu wurde der Klebstoff auf etwa 2 mm Länge in die Öffnung eingebracht. Bei der zweiten Methode wurde das Proberöhrchen mit Apiezon Q verschlossen und zusätzlich mit Tape verklebt. Die so vorbereiteten Proberöhrchen wurden ausgeschleust und außerhalb der Box unter Kühlung des im Röhrchen enthaltenen Präparates abgeschmolzen. Danach wurden die Proben nacheinander in der DTA - Apparatur vermessen. Die aus den DTA - Kurven erstellten Phasendiagramme nach Methode 1 und 2 sind in den Figuren 7 und 8 wiedergegeben. In der ersten Versuchsreihe wurde mit $5^\circ\text{C}/\text{min}$, in der zweiten mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis auf 830°C aufgeheizt und dann mit den gleichen Geschwindigkeiten wieder abgekühlt. Jede Probe wurde somit bis über den Liquiduspunkt der höher schmelzenden Komponente (hier NaCl , Smp. = 800°C) aufgeheizt.

Bei einzelnen DTA-Kurven wurde bei einer Temperatur von $70 - 80^\circ\text{C}$ ein Peak registriert. Es wurde festgestellt, daß ein Zusammenhang zwischen der eingesetzten Charge an ThCl_4 und dem Auftreten dieses Peaks bestand. Dieser Peak ist auf okkludiertes CCl_4 zurückzuführen (Der Siedepunkt von CCl_4 liegt bei 76.5°C bei 760 Torr.). Dieser Peak wurde in den Abkühlkurven nicht gefunden.

Die DTA-Kurven der nach der Methode 1 verschlossenen und abgeschmolzenen Quarzröhrchen zeigten breite Peaks



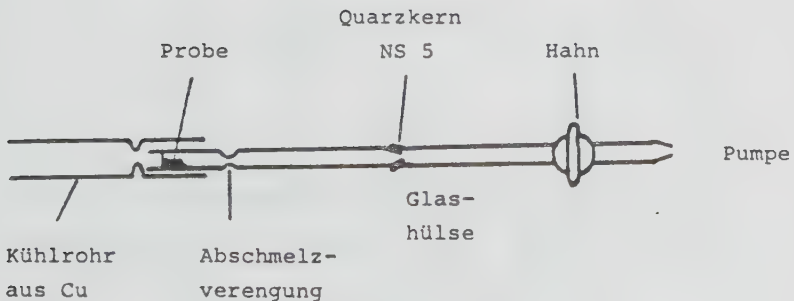
Figur. 7 : $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$ (Methode 1)



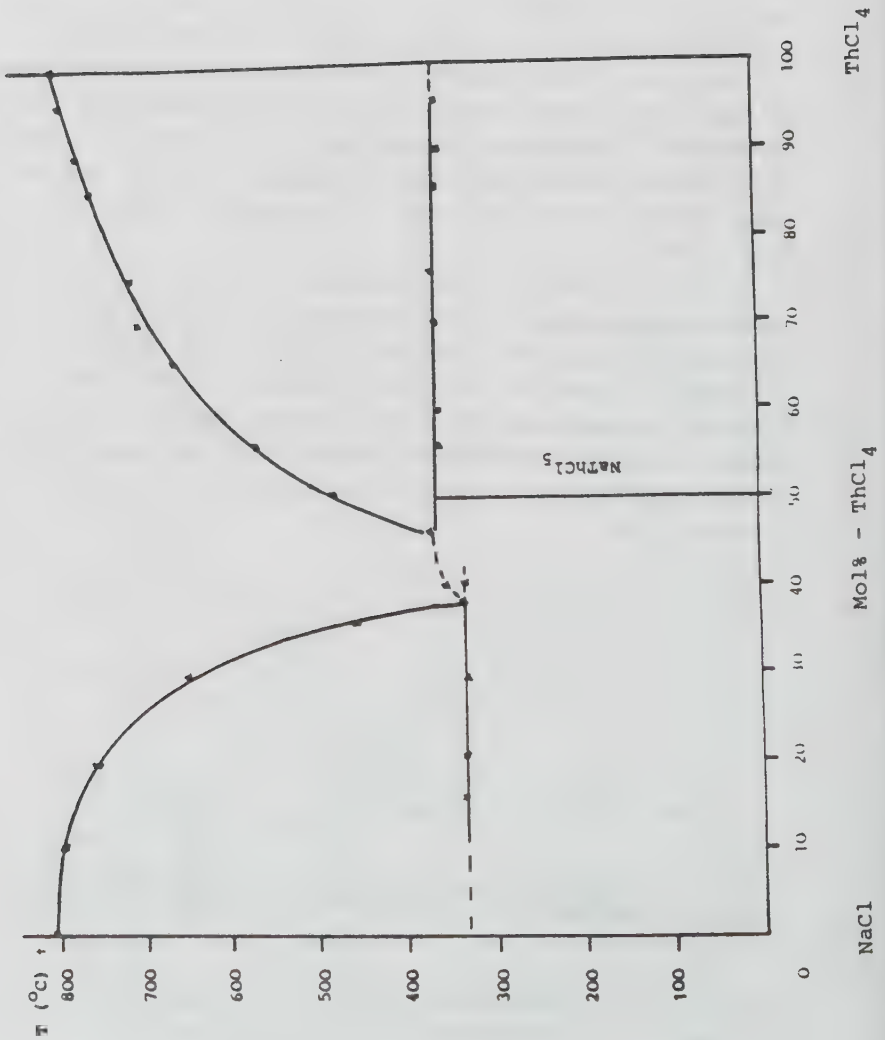
Figur. 8 : $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$ (Methode 2)

im Temperaturbereich von 125 - 250 °C. Diese Reaktionen wurden auf Komponenten des Klebstoffes zurückgeführt, da offensichtlich die Substanz das Lösungsmittel des Klebers absorbierte. Deshalb wurde von dieser Verschlußart der Proberöhrchen abgegangen. Bei einigen DTA - Versuchen platzten die selbsthergestellten Proberöhrchen, was auf zu dünne Wandstärken bzw. Spannungen im Quarzglas zurückgeführt werden konnte.

Für die folgenden Versuche wurde eine Variante entwickelt, indem die Proberöhrchen an einen Quarzkern NS 5 angeschmolzen wurden. Nach dem Füllen wurde eine Hülse mit Mikrohahn aufgesetzt und das verschlossene Proberöhrchen zum Abschmelzen ausgeschleust. Die Ergebnisse der unter diesen Bedingungen durchgeführten Versuche sind zu einem Phasendiagramm zusammengesetzt worden, wie es in der Figur 9b dargestellt ist.

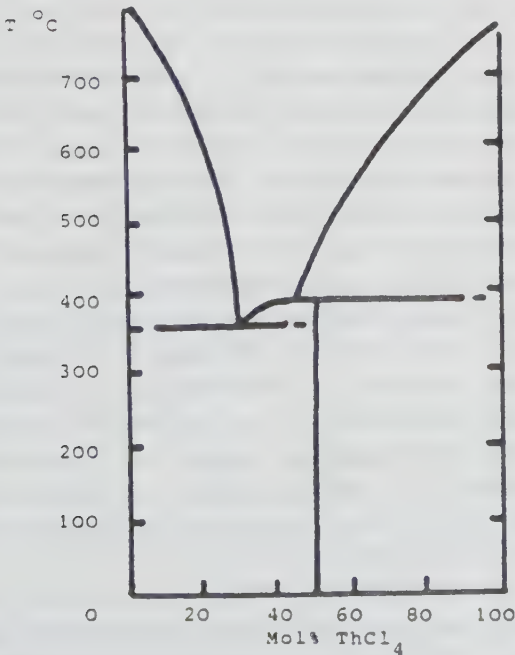


Figur 9a : Proberöhrchen für DTA - Versuche



Figur 9b : Phasendiagramm NaCl - ThCl₄ (diese Arbeit)

Es wurden zwei Phasengrenzen bei 325 - 330 °C zwischen 0 - 40 Mol% - NaCl und bei 345 - 350 °C zwischen 40 - 90 Mol% - NaCl gefunden. Diese Daten stimmen mit den Werten von V.M. Vdovenko et al. (26) gut überein. Die russischen Autoren fanden in dem System NaCl - ThCl₄ ein eutektisches Gemisch von NaCl und NaThCl₅ bei einer Temperatur von 361 °C mit der Zusammensetzung von 30.5 Mol% ThCl₄. Das Schmelzdiagramm von Vdovenko ist in Figur 10 wiedergegeben. Auch sie fanden, wie im vorliegenden Fall keine Verbindungsbildung in der Form von Na₂ThCl₆, wie es Ionov gemessen hatte (346 °C bei 29.7 Mol% - ThCl₄ und 349 °C bei 35.7 Mol% - ThCl₄ (27)).



Figur 10 : NaCl ThCl₄ nach Vdovenko (26)

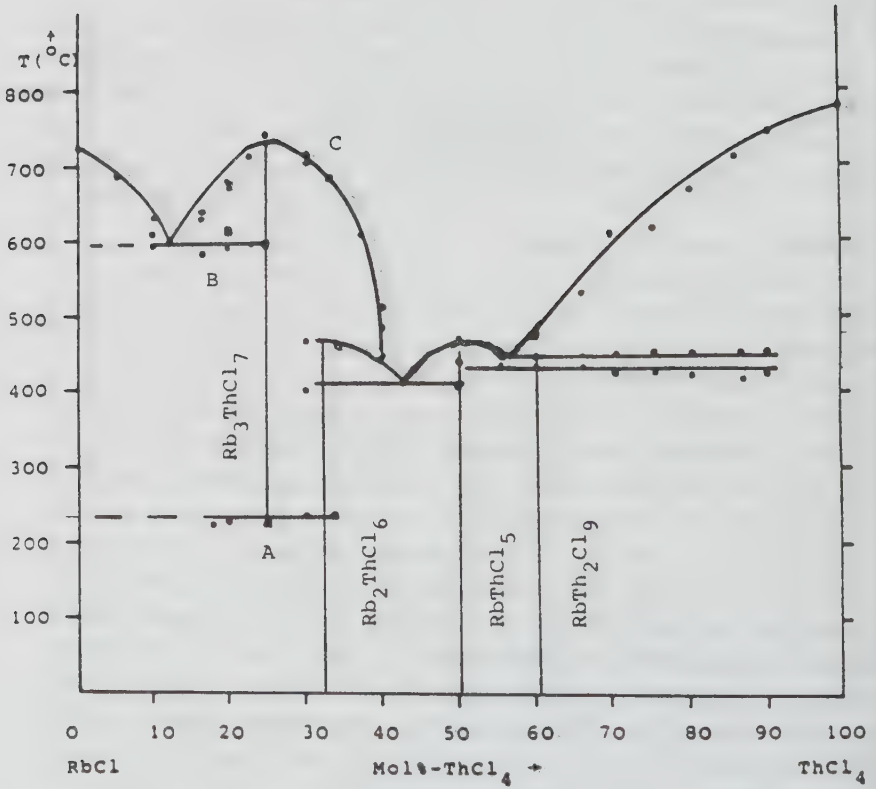
3.3. Das System RbCl - ThCl₄

Zur Aufstellung des Phasendiagrammes von RbCl - ThCl₄ wurden neben der trockenen Methode auch Untersuchungen auf naßchemischem Gebiet durchgeführt. Bei der trockenen Methode wurden für die Mischungen entsprechende Mengen an Rubidium- und Thoriumchlorid eingewogen und zusammengegeben. Wie bei dem System NaCl - ThCl₄ wurde das Mischen in der Inertgasglovebox durchgeführt und die fertigen Proberöhrchen zum Abschmelzen ausgeschleust.

Bei der naßchemischen Präparation wurden eingewogenen Mengen an RbCl und ThCl₄ in den gewünschten stöchiometrischen Verhältnissen jeweils in 5 ml 6N HCl gelöst. Die entsprechenden Lösungen wurden vereinigt und mit HCl-Gas gesättigt. Die Lösungen wurden in ein Quarzschiffchen gegeben und in einem Quarzrohrföfen auf maximal 250 °C erhitzt und bis zur Trockne eingedampft. Während dieser Prozedur wurde ein über Magnesiumperchlorat getrockneter HCl-Strom über die Lösung geleitet. Dabei wurde regelmäßig die sich an den kälteren Stellen des Ofens abscheidende verdünnte Salzsäure mit einem Bunsenbrenner aus dem Quarzrohr getrieben (Über zwei Trockenrohre wurde die HCl dann am Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen.). Das jeweils entstandene trockene Gemisch wurde unter einem trockenen Stickstoffstrom in Quarzampullen abgefüllt, diese zugeschmolzen und in der DTA - Apparatur vermessen. Folgende Mischungen wurden auf diesem naßchemischen Weg bearbeitet: A) 3 RbCl - ThCl₄, B) 2 RbCl - ThCl₄ und C) 4 RbCl - ThCl₄, das entspricht den Zusammensetzungen 25, 33 und 20 Mol% - ThCl₄.

Das hergestellte ThCl₄ und auch das für die Mischungen eingesetzte RbCl wurden einer Feuchtigkeitsanalyse unterworfen. Für ThCl₄ wurden bei einer Einwaage von 20.24 mg

eine Wassermenge von 5.4 μg bestimmt, das entspricht einem Wassergehalt von 0.03 %. Für RbCl lagen die entsprechenden Werte folgendermaßen: Einwaage 11.05 mg, Wassergehalt 12.3 μg (0.1 %). Ferner wurden die Schmelzpunkte für RbCl und ThCl_4 zu 717 $^{\circ}\text{C}$ und 770 $^{\circ}\text{C}$ neu bestimmt. Diese mit den Literaturwerten übereinstimmenden Daten sind ein Maß für die Reinheit der eingesetzten Substanzen. Die Auswertung der DTA - Kurven führt zu dem in Figur 11 dargestelltem Phasendiagramm. Die auf naßchemischem Weg hergestellten Mischungen (mit A, B und C gekennzeichnet) fügen sich in das nach dem trockenen Verfahren erstellte Phasendiagramm gut ein.



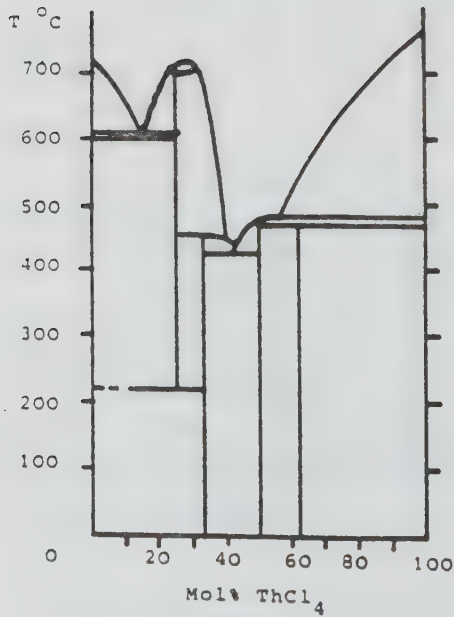
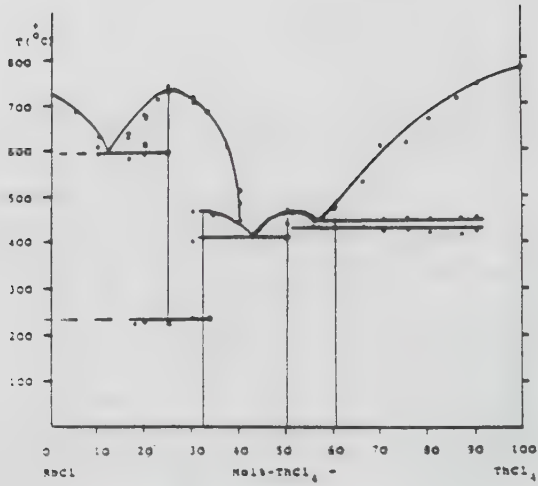
Figur 11 : Phasendiagramm RbCl - ThCl₄
(diese Arbeit)

3.4. Erläuterung zum Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{ThCl}_4$

Folgende Aussagen können zu dem Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{ThCl}_4$ gemacht werden. Bei 13.5 Mol% ThCl_4 ist ein Eutektikum aus RbCl und Rb_3ThCl_7 bei einer Temperatur von 605°C . Bei 25 Mol% ThCl_4 und 736°C befindet sich die Verbindung Rb_3ThCl_7 (Dystektikum). Für 33 Mol% ThCl_4 und der Temperatur von 461°C ergibt sich ein Peritektikum der Zusammensetzung Rb_2ThCl_6 . Ein zweites Eutektikum bei 43 Mol% ThCl_4 und 407°C erscheint für die Mischung aus Rb_2ThCl_6 und RbThCl_5 . Das Dystektikum bei 51 Mol% ThCl_4 und 460°C entspricht der Zusammensetzung RbThCl_5 . Die Horizontale bei 428°C auf der Thorium(IV)chlorid-reicheren Seite kann der Zusammensetzung RbTh_2Cl_9 für 66 Mol% ThCl_4 oder der Zusammensetzung $\text{RbTh}_3\text{Cl}_{13}$ für 75 Mol% ThCl_4 zugeordnet werden. Ein drittes eutektisches Gemisch aus RbThCl_5 und ThCl_4 liegt bei 450°C und 57 Mol% ThCl_4 . Die Horizontale bei 232°C kann dem Zerfall von Rb_3ThCl_7 zugeordnet werden.

Ein Vergleich mit der Arbeit von A.Ya. Gershano-
vich und I.G. Suglobova (28), die im gleichen Jahre durch-
geführt wurde, zeigt die Übereinstimmung der beiden Phasen-
diagramme. Das Phasendiagramm der russischen Autoren ist in
der Figur 12 wiedergegeben.

Diese guten Übereinstimmungen mit den russischen
Autoren, in den Systemen $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$ und $\text{RbCl} - \text{ThCl}_4$,
lassen den Schluß zu, daß die experimentelle Technik auf
das folgende System $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ übertragen werden kann.



Figur 12 : Phasendiagramm RbCl - ThCl₄
 (oben: diese Arbeit)
 (unten: nach Gerchanovich (28))

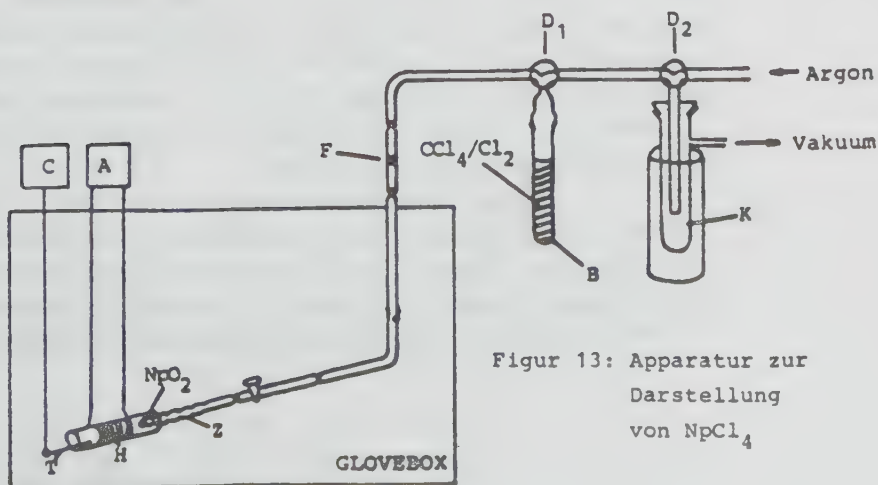
4. Darstellung von Neptunium(IV)-chlorid

Die Darstellung von Neptuniumtetrachlorid erfolgte nach einer modifizierten Methode von Sh. Fried und N. Davidson (29). Hierbei wurde ausgehend von NpO_2 durch Chlorieren mit einer an Chlor gesättigten Tetrachlorkohlensstofflösung das Neptuniumtetrachlorid erhalten (69) (70).



4.1. Die Apparatur

Um die Sicherheitsvorschriften beim Umgang mit radioaktiven Substanzen einzuhalten, wurde die Darstellung von NpCl_4 in einer Glove - Box vorgenommen. Die Figur 13 gibt den verwendeten Aufbau der Apparatur schematisch wieder. Die Apparatur wurde von Herrn Glasbläsermeister A. Ochs zusammengesetzt.



Figur 13: Apparatur zur Darstellung von NpCl_4

Als Reaktionskammer dient ein Zeppelinrohr 2 aus Quarz, welches über ein Glaszwischenstück mit eingebautem Mikrohahn und über eine Fritte F (Größe G3) an den außerhalb der Glovebox befindlichen Teil der Apparatur angeschlossen ist. Als Heizung dient eine Heizwicklung H aus Kanthal-Draht, die durch Stromstärke-Variation an einem Niederspannungstransformator A geregelt werden kann. Der Heizdraht ist zur Erzielung eines Temperaturgradienten asymmetrisch um ein Quarzrohr gewickelt.

Der Quarzofen kann über dem Reaktionsrohr so verschoben werden, daß sich die Heizzone mit der höchsten Temperatur genau über dem Ausgangsprodukt NpO_2 befindet.

Die Temperaturmessung wird mit einem Thermoelement T (Pt/PtRh) durchgeführt, das mit dem Temperaturanzeigergerät C außerhalb der Box verbunden ist.

Das für die Chlorierung notwendige Cl_2/CCl_4 -Gemisch wird über einen Dreiweghahn D_1 im Behälter B an die Apparatur angeschlossen. Dieses Gemisch wird mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und der Behälter B evakuiert. Dann wird das Gemisch aufgetaut und kann über den Dreiweghahn D_1 auf das Reaktionsgut einwirken. Vor jedem neuen Chlorierungsversuch wird die Reagenslösung neu angesetzt, indem in wasserfreies CCl_4 Chlorgas eingeleitet wird, bis eine dunkelgelbe und an Cl_2 gesättigte Lösung entstanden ist. Das CCl_4 wurde vorher erst über CaCl_2 und anschließend über P_2O_5 getrocknet.

An die Chlorierungsapparatur ist über einen weiteren Dreiweghahn D_2 eine Kühlfalle K mit einem Pumpstand und eine Argonbombe mit vorgeschaltetem Molekularsieb angeschlossen. Die Kühlfalle K wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um unverbrauchtes Chlor und das bei

der Reaktion entstehende Phosgen auszufrieren.

Die Fritte soll verhindern, daß feinste Staubpartikel beim Evakuieren aus dem aktiven Boxteil gelangen, denn es ist stets darauf zu achten, alle außerhalb der Glovebox befindlichen Apparaturteile kontaminationsfrei zu halten.

4.2. Die Umsetzung von NpO_2 mit Chlor

Ein Zeppelinrohr wird in einer Inertgas-Glovebox mit NpO_2 beschickt und in die "Neptuniumbox" umgeschleust. Dort wird das Zeppelinrohr an die Chlorierungsapparatur angeschlossen, evakuiert und ausgeheizt, um Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Das Ausheizen erfolgt mit einem Mikrobrenner und muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, damit das Oxid nicht durch Gasentwicklung in die Kapillare hochgeschleudert wird; denn in diesem Fall lagert sich das feinpulverisierte Neptuniumoxid in hauchdünnen Schichten am Quarzrohr ab und kann nicht mehr quantitativ in die Reaktionskammer zurückgebracht werden.

Schon Spuren von Feuchtigkeit reichen aus, um das NpCl_4 zu hydrolysieren. Dabei wird intermediär das Oxidchlorid NpOCl_2 gebildet, welches unter den gegebenen Bedingungen langsam nach folgender Reaktionsgleichung weiter umgesetzt wird (30) (31):



Sämtliche an der Apparatur befindlichen Schliffe und Hähne müssen mit einem gegen Chlorgas resistenten Fett (Voltalef, Frankreich) eingefettet werden.

Erst wenn feststeht, daß die gesamte Apparatur vakuumdicht und sorgsam ausgeheizt ist, wird mit der Chlorierung des NpO_2 begonnen.

Da das Reaktionsprodukt NpCl_4 eine extrem feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist, muß mit größter Sorgfalt gearbeitet werden, was unter den schon gegebenen Bedingungen, wie Radioaktivität und beengtes Arbeiten in einer Glovebox als erhebliche Erschwerung anzusehen ist.

Bei der Versuchsdurchführung wird zuerst unter Vakuum der Ofen langsam innerhalb von 1 - 2 Stunden auf eine Temperatur von 450 - 475 °C gebracht. Innerhalb einer weiteren Stunde wird die Temperatur auf 500 - 550 °C gesteigert und dann mit dem Chlorieren des Oxids begonnen.

Über den Dreiweghahn D₁ wird abwechselnd 10 Minuten CCl₄/Cl₂ - Dampf auf das NpO₂ gegeben, anschließend 5 Minuten lang evakuiert. Wenn das Gasgemisch abgezogen ist und das Zeppelinrohr unter Vakuum steht (Überprüfung mit einem HF-Vakuumprüfer), wird erneut Chlor auf das Reaktionsgut gegeben. Somit wird immer frisches Reagens angeboten und das entstandene Phosgen abgepumpt und in der Kühlfalle ausgefroren.

Nach einer Reaktionsdauer von 2 - 3 Stunden entweicht aus der Heizzone das NpCl₄, welches sich feinverteilt als hellbraune, in größeren Mengen als rotbraune grobkristalline Substanz an den kälteren Stellen des Zeppelinrohres abscheidet.

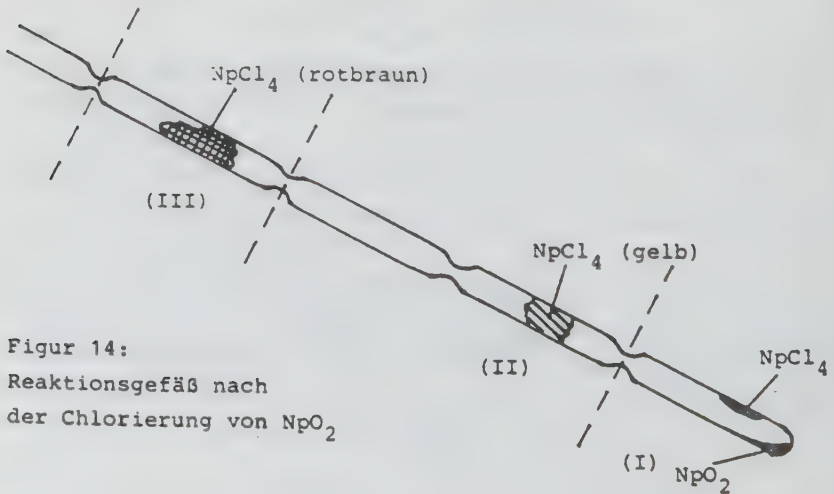
Von Zeit zu Zeit wird der gebildete NpCl₄-Ring in einen weiter entfernten Zeppelin hineinsublimiert. Dies geschieht durch langsames Verschieben des QuarzrohrOfens entlang des Zeppelinrohres und hat folgende Gründe:

1. Durch den Sublimationsvorgang resultiert eine weitere Reinigung des Produktes.
2. Das Verschieben der Heizwicklung gibt die Sicht in den untersten Zeppelin frei, so daß auf diese Weise die Vollständigkeit der Umsetzung überprüft werden kann.

3. Durch das starke Anwachsen des NpCl_4 - Ringes kann es gelegentlich zu Verstopfungen an den Verjüngungsstellen des Zeppelinrohres kommen, so daß ein weiterer Umsatz von NpO_2 mit Cl_2/CCl_4 Gemisch verhindert wird. Solche Verstopfungen können durch wiederholte Sublimation des NpCl_4 - Ringes verhindert werden.
4. Zudem müssen die Verengungen des Quarzrohres von Substanz freigehalten werden, da sie nach der Umsetzung als Abschmelzstellen dienen.

Es stellte sich heraus, daß bei Mengen unter 10 mg NpO_2 die Reaktion vollständig abläuft, wohingegen bei Ansätzen zwischen 10 mg und 25 mg, trotz langer Reaktionszeiten von 10 bis 32 Stunden, kein quantitativer Verlauf mehr zu beobachten ist.

Die Figur 14 zeigt ein Reaktionsgefäß nach der Chlorierung.



Figur 14:
Reaktionsgefäß nach
der Chlorierung von NpO_2

Deutlich ist folgendes zu erkennen:

Der unterste Zeppelin (I) enthält am Quarzglas etwas rotbraune Substanz, die aus "zurücksublimiertem" NpCl_4 besteht. Daneben ist noch ein Rest an nichtumgesetztem NpO_2 in Form eines schwarzen Pulvers zu sehen.

Im Zeppelin (II) befinden sich minimale Mengen an NpCl_4 in Form einer hauchdünnen gelben bis hellbraunen Schicht.

Im Zeppelin (III) schließlich befindet sich der Hauptteil an NpCl_4 als rotbraune dicke Kristallkruste.

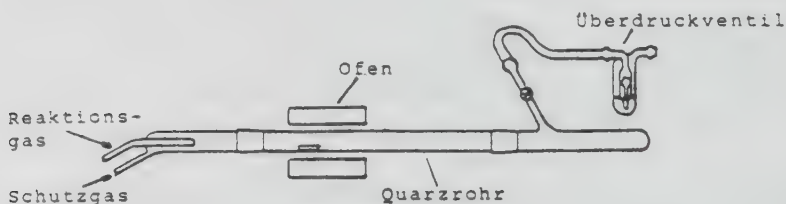
An den gestrichelten Linien werden die einzelnen Zeppeline mit Hilfe eines Mikrobrenners unter Verwendung von Knallgas unter Vakuum abgeschmolzen.

Dieses Abschmelzen ist eine der schwierigsten Operationen, da mit dem in der Glovebox befindlichen Mikrobrenner nur Quarzglas bestimmter Wandstärke abgeschmolzen werden kann. Aus diesem Grund wird das Reaktionsrohr so bearbeitet, daß die Verjüngungen an den Abschmelzstellen dünn genug gezogen sind.

Die so vorbereiteten Zeppelinrohre werden gereinigt, unter Vakuum ausgeheizt und in der Inertgas-Glovebox bis zu deren Einsatz aufbewahrt.

Beim Abschmelzen läßt man das Quarzrohr unter Vakuum vorsichtig etwas in sich zusammenfallen, dreht es um einen Winkel von 90 Grad um seine Längsachse und wiederholt diesen Vorgang, bis das Quarzrohr an der Abschmelzstelle in sich zusammenfließt. Erst dann wird zwischen den Zeppelinen vollkommen durchgeschmolzen.

Zur Herstellung größerer Mengen NpCl_4 wurde nach dem Verfahren von P.G. Laubereau (32) (33) gearbeitet. Die Apparatur ist in der Figur 15 dargestellt. Diese Arbeiten wurden in einer Pianobox durchgeführt.



Figur 15 : Apparatur zur Darstellung größerer Mengen an Neptunium(IV)chlorid

Die Umsetzung von NpO_2 zu NpCl_4 lief quantitativ ab. Nach Beendigung des Versuches wurden die vor und hinter das Reaktionsrohr geschalteten Hähne abgesperrt. Die PVC - Schläuche wurden hinter den Hähnen durchtrennt und das gesamte Reaktionsrohr wurde in die Inertgasbox umgeschleust. Das NpCl_4 wurde gewogen und in ein Präparateglas gefüllt. Es wurden 196.00 mg (0.729 mmol) NpO_2 zur Chlorierung eingesetzt. Die Ausbeute an NpCl_4 war 270.95 mg (0.715 mmol), das entspricht 98.1% der Theorie.

4.3. Das System $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$

Um das Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ aufzustellen, mußten folgende Vorbereitungen durchgeführt werden:

1. Die nach der Chlorierung abgeschmolzenen Zeppeline wurden in die Inertgasbox eingeschleust, dort mit einer Ampullensäge geöffnet und das NpCl_4 in einem Präparateglas gesammelt.
2. Die für die einzelnen Mischungen erforderliche Menge an NpCl_4 wurde auf der Mikrowaage in einem Aluminiumoxidtiegel eingewogen und über einen Miniquarztrichter in die Probenröhrchen gegeben.

Ebenso wurde mit dem RbCl verfahren, welches mit dem NpCl_4 vermischt wurde. Nach Einfüllen eines der Salze wurde der Al_2O_3 - Tiegel zurückgewogen (Wägegenauigkeit: 0.01 mg) und die Zusammensetzung der Mischungen in Molprozent an NpCl_4 berechnet.

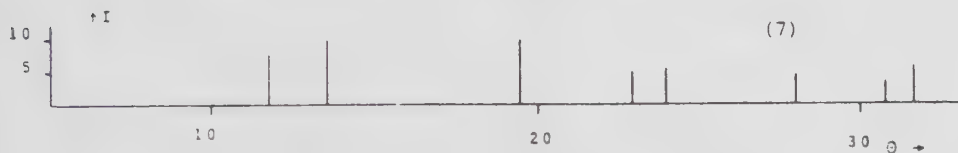
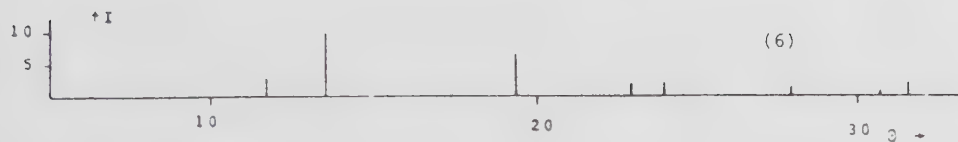
3. Die Mischungen wurden in die Np - Glovebox umgeschleust und unter Vakuum in die Probenröhrchen aus Quarz eingeschmolzen. Die einzelnen Mischungen wurden in die Inertgasbox zurückgeschleust und dort im DTA - Ofen erhitzt. Dabei wurde, wie allgemein üblich, das jeweilige Gemisch etwa 50 °C über die höherschmelzende Komponente aufgeheizt und 2 Stunden auf dieser Temperatur belassen, um eine möglichst homogene Schmelze zu erhalten. Danach wurde mit einer Kühlgeschwindigkeit von 4 - 5 °C/min das Verhalten der Mischungen untersucht.

Zur Eichung der DTA - Apparatur wurden die Schmelz- und Transformationspunkte reiner Referenzsubstanzen gemessen (Sn, Pb, KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Zn, K_2SO_4 , Al, KCl, NaCl) (12) (13).

Wegen der Geometrie der DTA - Anordnung konnten nur geringe Gemischmengen eingesetzt werden (maximal 6 mg Gesamtmenge). Auch bei größter Verstärkung des ΔT - Signals war die Auswertung der DTA - Kurven sehr schwierig, da einerseits bei größerer Verstärkung die Drift der Basislinie ebenfalls größer wird und andererseits die Phasenübergänge nur sehr kleine Peaks ergaben (12) (14) (34) (35) (36) (37).

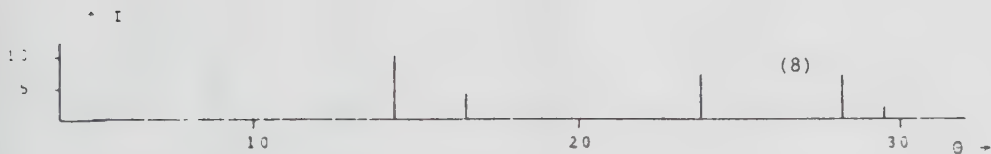
Bevor die einzelnen Mischungen hergestellt wurden, wurde das jeweils frisch hergestellte NpCl_4 röntgenographisch untersucht. Auch das RbCl wurde mit den Daten der ASTM - Kartei verglichen. Die eingesetzten Substanzen wurden weiterhin einer Feuchtigkeitsbestimmung unterworfen und ihre Reinheit durch Bestimmung der Schmelzpunkte ermittelt ($\text{mp}_{\text{NpCl}_4} = 515.7^\circ\text{C}$, Literatur: 517.5°C (38); $\text{mp}_{\text{RbCl}} = 715.7^\circ\text{C}$, Literatur: 718°C (39)). Die Strichdiagramme von RbCl , NpO_2 und NpCl_4 sind im Vergleich zu den ASTM - Daten auf den folgenden Seiten wiedergegeben.

Bei den DTA - Untersuchungen wurde in eine Quarzkapillare eingeschmolzenes Al_2O_3 als Referenzsubstanz eingesetzt.



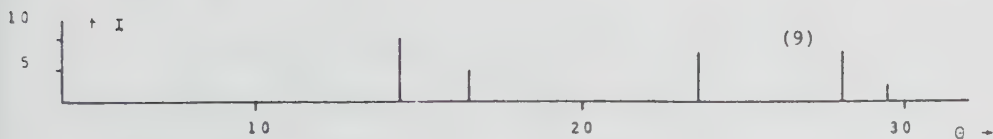
Strichdiagramm 6 : RbCl ASTM - Kartei Nr. 6-0289

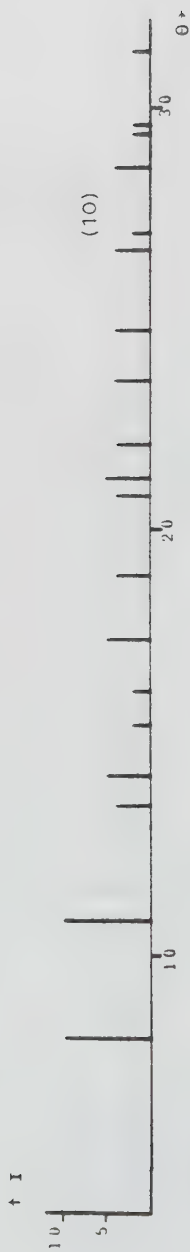
Strichdiagramm 7 : RbCl (Eingesetzt zur Bestimmung
der Phasendiagramme von ThCl_3
und NpCl_4)



Strichdiagramm 8 : NpO_2 ASTM - Kartei Nr. 6-0345
bzw. Nr. 23-1269

Strichdiagramm 9 : NpO_2 (Vom Oak Ridge National
Laboratory geliefert)





Strichdiagramm 10 : NpCl₄ ASTM - Kartei Nr. 6-0114

Strichdiagramm 11 : NpCl₄ (diese Arbeit)

Tabelle 2 : Auswertung der Röntgenaufnahmen von NpCl_4

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
8.10	100	5.471	5.548	011
10.78	100	4.121	4.119	020
13.43	50	3.319	3.307	121
14.18	50	3.146	3.154	112
15.40	20	2.903	2.913	220
16.05	30	2.788	2.774	022
17.25	50	2.600	2.605	130
18.83	50	2.388	2.393	013
20.70	50	2.181	2.186	231
21.10	50	2.141	2.140	132
21.83	40	2.073	2.069	123
23.38	20	1.943	1.942	330
24.69	20	1.846	1.842	240
26.70	20	1.716	1.707	024
28.70	40	1.605	1.609	051
29.65	40	1.558	1.579	511

System: Tetragonal

$a = 8.239 \pm 0.039 \text{ \AA}$

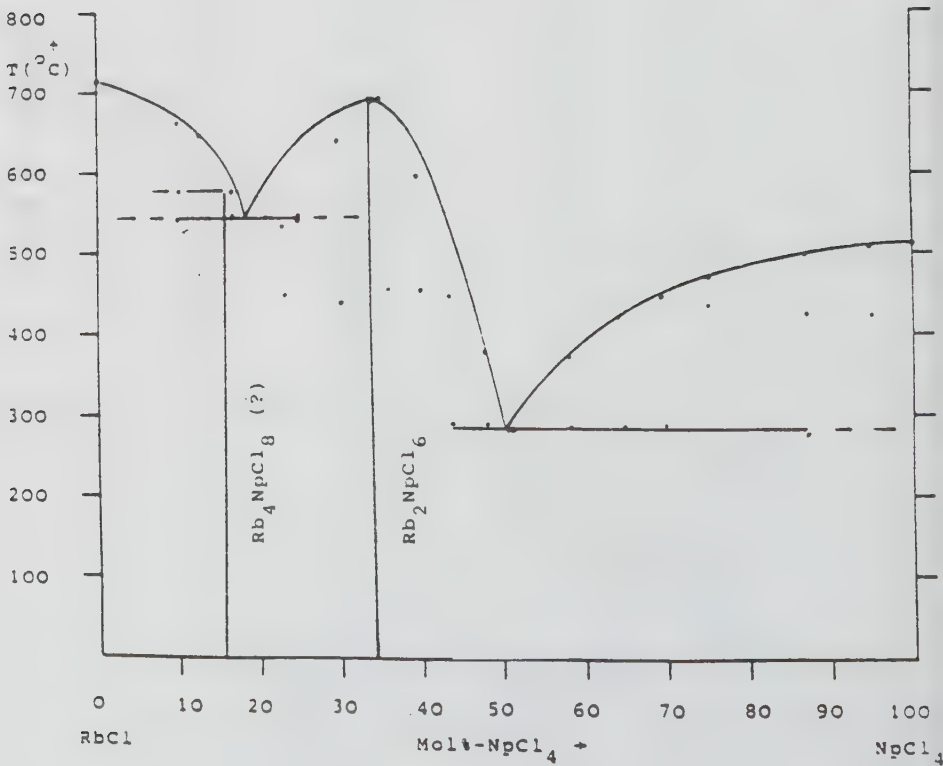
$c = 7.504 \pm 0.036 \text{ \AA}$

$V = 509.37 \text{ \AA}^3$

$\rho = 4.94$

$N = 4$

Das mit Hilfe der DTA - Daten erstellte Phasendiagramm von $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ ist in der Figur 16 dargestellt.



Figur 16 : Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$

4.4. Erläuterung zum Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$

Für das System $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ wurden zwei Eutektika gefunden. Das erste befindet sich bei 18.6 Mol% NpCl_4 und 543 °C und entspricht einer Mischung aus RbCl und Rb_2NpCl_6 . Das Röntgendiagramm (bei Raumtemperatur aufgenommen) bestätigt, daß RbCl neben Rb_2NpCl_6 vorliegt. Das zweite eutektische Gemisch liegt bei 50.7 Mol% NpCl_4 mit der Temperatur von 282 °C. Dieses Gemisch entspricht der Zusammensetzung RbNpCl_5 . Auch hier ergibt die Röntgenaufnahme, daß NpCl_4 neben Rb_2NpCl_6 vorliegt.

Bei 34.5 Mol% NpCl_4 liegt die Verbindung Rb_2NpCl_6 , mit einem Schmelzpunkt von 687 °C. Die Auswertung der Röntgenaufnahme von Rb_2NpCl_6 ist in dem Strichdiagramm 12 aufgezeigt. Bei 573 °C im RbCl -reichen Teil kann man eine Phase der Zusammensetzung $\text{Rb}_x\text{NpCl}_{4+x}$ vermutet werden.

Ferner sind zwei weitere Phasengrenzen zu erkennen. Eine zwischen 22 - 45 Mol% NpCl_4 bei 443 °C; hier könnte eine Transformation der Verbindung Rb_2NpCl_6 vorliegen. Eine zweite Phasenumwandlung liegt zwischen 68 - 95 Mol% NpCl_4 bei 437 °C. Hier scheint eine metastabile Phase der Zusammensetzung $\text{RbNp}_3\text{Cl}_{13}$ für 75 Mol% NpCl_4 vorzuliegen. Diese beiden letztgenannten Phasenumwandlungen können nur durch Untersuchungen mittels einer Hochtemperaturkamera oder eines Hochtemperaturdiffraktometers bestätigt werden. In unserem Laboratorium waren solche Untersuchungen leider nicht möglich. Diese Phasenumwandlungen sind nur durch die Auswertung der Temperatur - Zeit - Kurven aus den DTA-Versuchen bestätigt, die röntgenographischen Untersuchungen nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur hingegen lassen keinen Schluß auf die Existenz dieser Phasen zu. Die Röntgendiagramme deuten auf die Existenz von mindestens zwei Phasen hin, z.B. $\text{RbNpCl}_5 + z \text{ NpCl}_4$, für $z=2$ im Falle von $\text{RbNp}_3\text{Cl}_{13}$. Die Verbindungsbildung von 2 RbCl und NpCl_4 zu Rb_2NpCl_6 wird später genauer untersucht.

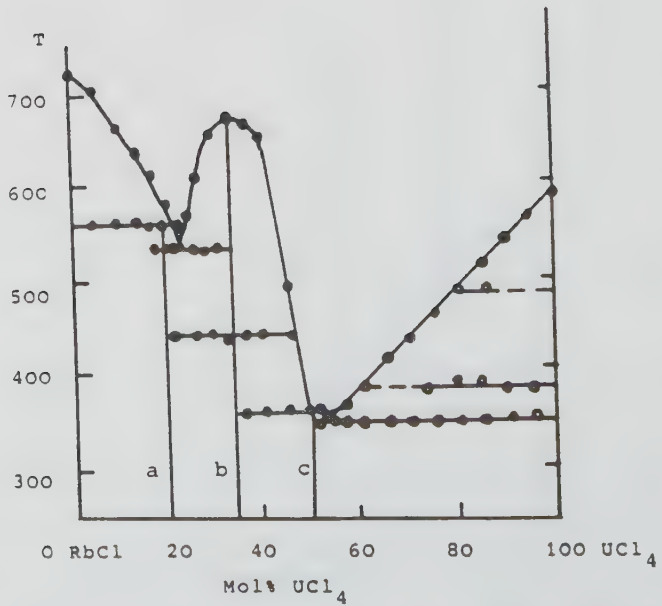
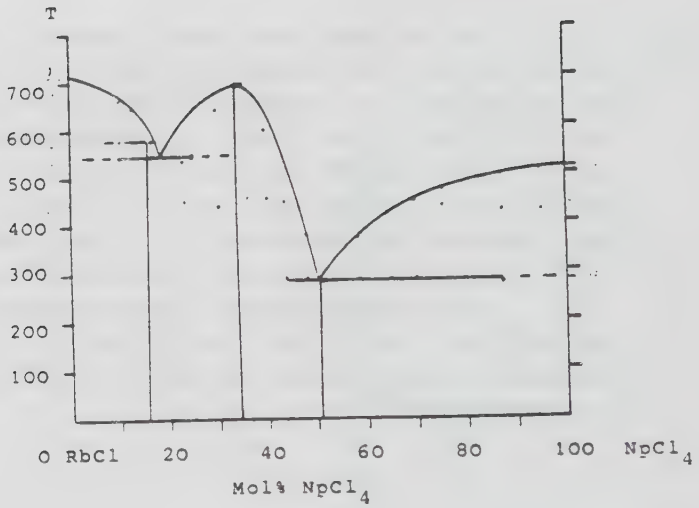


Strichdiagramm 12 : Die Verbindung Rb_2NpCl_6

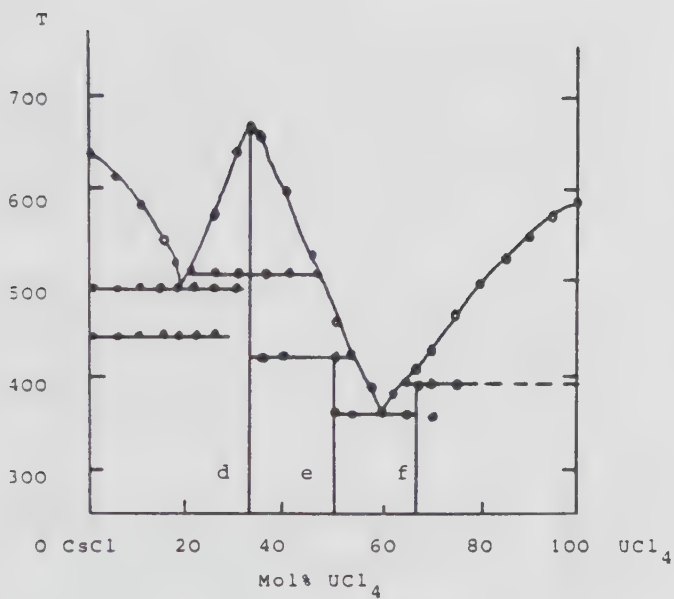
Ein Vergleich des Phasendiagrammes von $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ mit dem von V.M. Vdovenko et al. (40) für das analoge Uransalz zeigt eine gute Übereinstimmung. Das Phasendiagramm von $\text{RbCl} - \text{UCl}_4$ ist in der Figur 17 wiedergegeben.

Die Autoren identifizierten die drei Verbindungen, RbUCl_5 , Rb_2UCl_6 und Rb_4UCl_8 . Sie fanden zwei eutektische Punkte: e_1 mit der Zusammensetzung von 45 Mol% RbCl , Schmelzpunkt = 350°C und e_2 bei 76 Mol% RbCl , Schmelzpunkt = 530°C .

Die gleichen Autoren untersuchten auch das Phasendiagramm $\text{CsCl} - \text{UCl}_4$, das in der Figur 18 gezeigt ist, um ebenfalls die Ähnlichkeit der verschiedenen Phasendiagramme zu dokumentieren.



Figur 17 : Vergleich der Systeme RbCl - NpCl₄ (oben)
und RbCl - UCl₄ (40)



Figur 18 : Phasendiagramm CsCl - UCl₄ (41)

Legende zu den Figuren 17 und 18:

- a = Rb₄UCl₈
- b = Rb₂UCl₆
- c = RbUCl₅
- d = Cs₂UCl₆
- e = CsUCl₅
- f = CsU₂Cl₉

Phasendiagramme nach V.M. Vdovenko (40)

Um die Struktur der Verbindung Rb_2NpCl_6 zu bestimmen, wurde ein Vergleich mit dem von K.W. Bagnall und J.B. Laidler (10) aus wäßriger Lösung hergestellten Cs_2NpCl_6 gemacht. Die Strichdiagramme der beiden Verbindungen sind in der Figur 19 wiedergegeben. Hierbei wurde keine Übereinstimmung zwischen den beiden Substanzen gefunden. Deshalb wurden in mehreren Versuchen Rb_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 aus der Schmelze dargestellt.

Ein Vergleich von Rb_2NpCl_6 mit Cs_2NpCl_6 zeigt gute Übereinstimmung; die Strichdiagramme der beiden Salze sind in der Figur 20 gegenüber gestellt. Sowohl Rb_2NpCl_6 wie Cs_2NpCl_6 konnten tetragonal indiziert werden. Die Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen sind in den Tabellen 5 und 6 gezeigt.

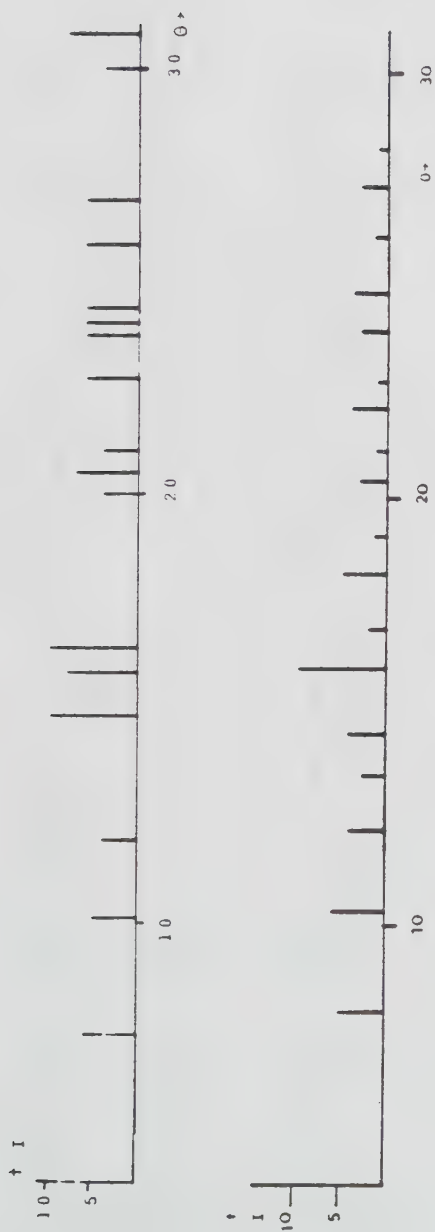
V.M. Vdovenko fand für die analogen Uranverbindungen eine trigonale Symmetrie. Ein direkter Vergleich mit den Neptuniumsalzen war nicht möglich.

Verbindung	Symmetrie	a(Å)	c(Å)	c/a	N	d _{rö.}	d _{exp.}
Rb_2UCl_6	trigonal	7.34	5.89	0.8	1	3.72	3.68
Cs_2UCl_6	trigonal	7.50	6.00	0.8	1	4.04	4.01

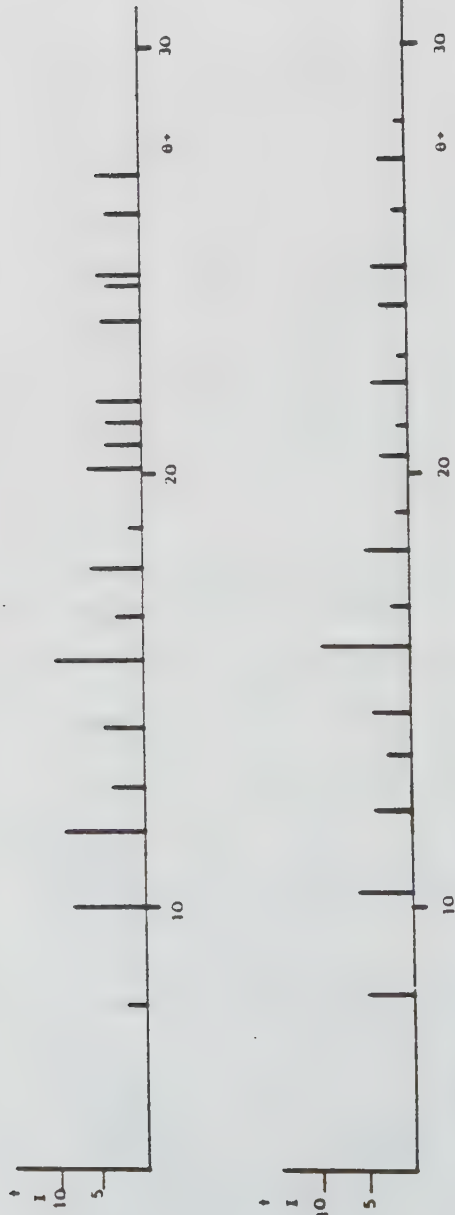
Tabelle 3 : Röntgendaten von Rb_2UCl_6 und Cs_2UCl_6 nach V.M. Vdovenko (40)

Verbindung	Symmetrie	a(Å)	c(Å)	c/a	N	d _{rö.}
Rb_2NpCl_6	tetragonal	8.581	7.335	0.85	2	3.82
Cs_2NpCl_6	tetragonal	8.657	7.577	0.88	2	4.18

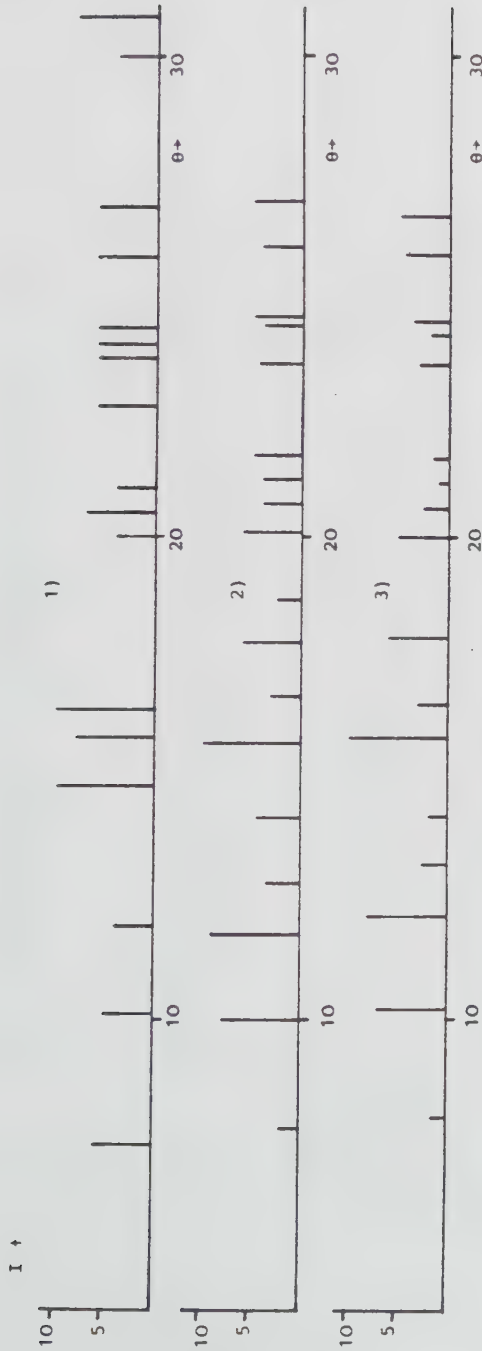
Tabelle 4 : Röntgendaten von Rb_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 (diese Arbeit)



Figur 19 : Strichdiagramme von Cs_2NpCl_6 (ASTM 19 ~ 308)
und Rb_2NpCl_6 (diese Arbeit)



Figur 20 : Strichdiagramme von Cs_2NpCl_6 (oben) und Rb_2NpCl_6 (diese Arbeit)



Figur 20a : Vergleich der Strichdiagramme von Cs_2NpCl_6

1) Cs_2NpCl_6 ASTM - Kartei Nr. 19-308

2) Cs_2NpCl_6 (diese Arbeit)

3) Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) (diese Arbeit)

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
8.00	50	5.539	5.575	011
10.28	60	4.317	4.290	020
12.17	40	3.658	3.667	002
13.48	25	3.306	3.372	012
14.45	40	3.089	3.138	112
16.02	100	2.794	2.787	022
16.88	20	2.655	2.651	122
18.22	50	2.465	2.445	003
19.10	15	2.355	2.351	013
20.42	30	2.209	2.181	132
21.10	10	2.141	2.145	040
22.08	40	2.051	2.058	041
22.75	10	1.993	1.996	232
23.88	30	1.904	1.904	223
24.80	40	1.838	1.834	004
26.12	15	1.751	1.755	114
27.27	30	1.682	1.683	150
28.20	10	1.631	1.654	214

System: Tetragonal

$a = 8.581 \pm 0.070 \text{ \AA}$

$c = 7.335 \pm 0.060 \text{ \AA}$

$V = 540.09 \text{ \AA}^3$

$\rho = 3.82$

$N = 2$

Tabelle 5 : Röntgenographische Daten von Rb_2NpCl_6

$\theta_{\text{obs.}}$	I/I_0	$\theta_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	hkl
7.75	20	5.717	5.702	011
10.00	80	4.439	4.328	020
11.75	90	3.786	3.789	002
12.78	35	3.486	3.471	012
14.15	45	3.153	3.222	112
15.72	100	2.846	2.851	022
16.67	30	2.687	2.697	031
17.83	60	2.518	2.526	003
18.74	15	2.400	2.401	230
20.14	60	2.239	2.219	132
20.72	40	2.179	2.182	023
21.19	40	2.133	2.115	123
21.73	50	2.082	2.081	041
23.56	45	1.929	1.935	240
24.38	40	1.868	1.875	241
24.62	50	1.850	1.851	014
26.05	40	1.755	1.740	233
26.96	50	1.700	1.723	422

System: Tetragonal

$a = 8.657 \pm 0.082 \text{ \AA}$

$c = 7.577 \pm 0.072 \text{ \AA}$

$V = 567.86 \text{ \AA}^3$

$\rho = 4.18$

$N = 2$

Tabelle 6 : Röntgenographische Daten von Cs_2NpCl_6

5. Aufbau eines Pendelsuszeptometers

5.1. Allgemeines

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein Suszeptometer aufgebaut und erprobt werden. Es handelt sich hier um ein modifiziertes Quarzpendel-Mikrosuszeptometer nach B.B. Cunningham (42). Das Mikrosuszeptometer beruht auf dem Faraday-Prinzip und wurde erstmals von B.B. Cunningham (42), sowie von S.G. Thompson (43) und M.L. Muga (43) beschrieben.

Der erste Prototyp wurde von D.B. McWhan (44), S.A. Marei (45), B.M. Bansal (46) und D.J. Fujita (47) verbessert und im Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, California, für Messungen an radioaktiven Substanzen eingesetzt.

Die Wahl gerade eine solche Apparatur zur Messung von Suszeptibilitäten zu erstellen hat folgende Gründe:

1. Bei geeigneter Konstruktion kann die Empfindlichkeit eines solchen Suszeptometers soweit gesteigert werden, daß es möglich ist, Substanzmengen im Bereich von Nanogrammen zu vermessen.
2. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn es sich, wie im vorliegenden Falle um radioaktive Stoffe handelt, die oft nur in geringen Mengen hergestellt werden können und bei denen sonst die radioaktive Selbsterwärmung der Proben erheblich stören kann.
3. Weiterhin soll mit der Apparatur durch einfachen Umbau die Möglichkeit gegeben werden, nicht nur Kristallpulver, sondern auch anisotrope Einkristalle zu vermessen.

5.2. Grundprinzip

In der Figur 21 ist das Prinzip des Mikrosuszeptometers skizziert. Die Probe, die sich in einem kleinen Quarzbehälter befindet, wird an einem dünnen Quarzfaden aufgehängt, der im Inneren eines Kryostaten in ein inhomogenes Magnetfeld eintaucht. Die Polschuhe des Elektromagneten sind so geformt, daß der Feldgradient $\frac{\partial H}{\partial x}$ in der horizontalen x,y - Ebene groß ist, während der Feldgradient in der z - Richtung, $\frac{\partial H}{\partial z}$, vernachlässigbar klein ist.

Die Probe unterliegt einer horizontal wirkenden Kraft F_1 , welche proportional dem Produkt aus der magnetischen Feldstärke H und dem Feldgradienten $\partial H/\partial x$ ist. Eine Schwerkraft F_2 wirkt direkt auf die Probe, während eine zusätzliche Schwerkraft F_3 auf den Schwerpunkt des Quarzfadens wirkt.

Die Summe der am Aufhängepunkt des Fadens wirkenden Kräfte ist im Gleichgewichtszustand Null. Unter der Annahme, daß der Faden unendlich biegsam ist, müssen die im Uhrzeigersinn wirkenden Kräfte gleich sein mit denen, die gegen den Uhrzeigersinn wirken. Die Gleichung (1) gibt den Gleichgewichtszustand wieder:

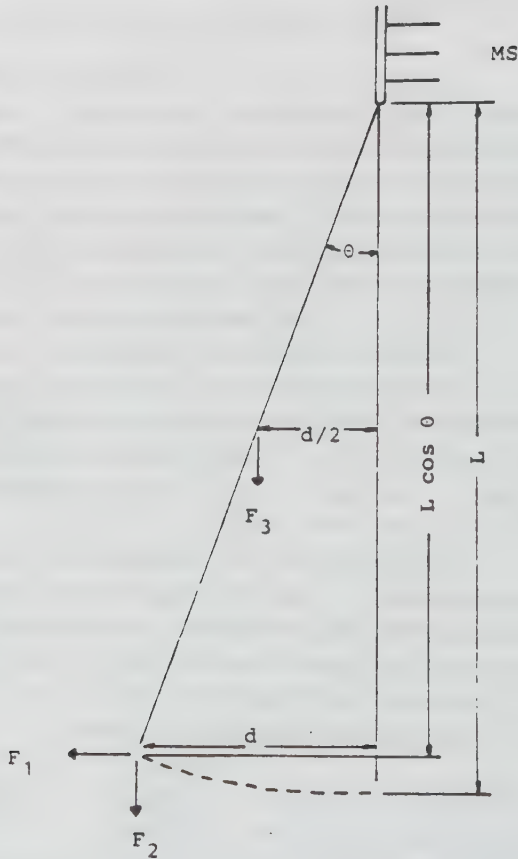
$$F_1 \cdot L \cdot \cos\theta = F_2 \cdot d + F_3 \cdot \frac{d}{2} \quad (1)$$

In den Gleichungen (2), (3) und (4) sind die Kräfte F_1 , F_2 und F_3 folgendermaßen definiert:

$$F_1 = (m_h x_h + m_b x_b + m_p x_p) H \frac{\partial H}{\partial x} \quad (2)$$

$$F_2 = (m_h + m_b + m_p) \cdot g \quad (3)$$

$$F_3 = m_f \cdot g \quad (4)$$



MS = Mikrometergesteuerte Translation des Fadenaufhängungspunktes um einen Beitrag d zur Einstellung des Präparates auf die Nullposition.
Der Winkel θ ist stark Übertrieben gezeichnet.

Fig. 21 Grundprinzip des Cunningham-Mikrosuszeptometers
(nach D.J. Fujita, UCRL - 19507 (1969) (47))

In diesen Gleichungen sind

L = Länge des Quarzfadens
 d = Ablenkung der Probe im Magnetfeld
 d_0 = Ablenkung des leeren Behälters im Magnetfeld
 g = Erdbeschleunigung
 m_h = Masse des am Faden angebrachten Quarzhakens
 m_b = Masse des Quarzbehälters
 m_p = Masse der Substanzprobe
 m_f = Masse des Pendelfadens
 H = Magnetische Feldstärke in der Nullposition der Probe

$\frac{\partial H}{\partial x}$ = Magnetfeldgradient in der
 x - Richtung

χ_h = spezifische magnetische Suszeptibilität des Quarzhakens
 χ_b = spezifische magnetische Suszeptibilität des Probenbehälters
 χ_p = spezifische magnetische Suszeptibilität der Substanzprobe (gesuchte Größe)

Setzt man die so definierten Größen in die Gleichung (1) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
 (m_h \chi_h + m_b \chi_b + m_p \chi_p) H \frac{\partial H}{\partial x} \cdot L \cdot \cos \theta &= \\
 &= (m_h + m_b + m_p + \frac{m_f}{2}) \cdot d \cdot g \quad (5)
 \end{aligned}$$

Für die praktischen Messungen wird die Gleichung (5) dahingehend vereinfacht, daß man folgende Definition einführt:

$$\frac{g}{H \frac{\partial H}{\partial x} L} = K \quad (6)$$

Der Term $\cos\theta$ in Gleichung (5) kann in erster Näherung gleich 1 gesetzt werden, da θ nur sehr wenig von 90° verschieden ist. Im Abschnitt "Pendel" wird gezeigt, daß der maximale Ausschlag $\theta_{\max} = 1.447^\circ$ ist und damit ergibt sich für $\cos\theta_{\max} = 0.99968 \approx 1$.

Eine weitere Vereinfachung kann gemacht werden, wenn man die Terme, welche sich nur auf Quarzteile beziehen, zusammenfaßt. Die Massen und Suszeptibilitäten von Quarzhaken, Quarzpendel und Quarzbehälter werden als eine Einheit betrachtet und man definiert sie als M_0 und x_0 .

Löst man die Gleichung (5) nach der gesuchten Größe auf, so ergibt sich Gleichung (7) zu:

$$x_p = \frac{(M_0 + M_p + 0.5 M_f)}{M_p} Kd - \frac{M_0}{M_p} x_0 \quad (7)$$

Argumentiert man nun analog zu Gleichung (1), indem man die Auslenkung des leeren Probenbehälters mit d_0 bezeichnet, so muß der zweite Term in Gleichung (7)

folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{M_o}{M_p} x_o = \frac{M_o + 0.5 M_f}{M_p} K d_o .$$

Zur Bestimmung der Apparatekonstante K mißt man als erstes die Suszeptibilität des leeren Tiegels, dann die Suszeptibilität des mit Probensubstanz bekannter Suszeptibilität gefüllten Tiegels. Kennt man K für die verschieden angelegten Magnetfelder, so können nach Gleichung (8) die Suszeptibilitäten unbekannter Substanzen bestimmt werden:

$$x_p = \frac{(M_o + M_p + 0.5 M_f)}{M_p} Kd - \frac{(M_o + 0.5 M_f)}{M_p} Kd_o \quad (9)$$

5.3. Bestimmung der Parameter

Die Auslenkung des leeren Tiegels d_0 mit der Masse M_0 (M_0 = Masse des Tiegels plus Masse des Hakens am Pendel) liefert die Suszeptibilität x_0 .

Für die Eichprobensubstanz mit der Masse M_p ergeben sich die Suszeptibilitäten x_{p1} für die Temperatur T_1 , sowie x_{p2} für die Temperatur T_2 . Folglich besitzt die Probensubstanz die Auslenkungen d_1 für T_1 und d_2 für T_2 .

Nach der Gleichung (5) können folgende zwei Gleichungen aufgestellt werden:

$$(M_{f/2} + M_0 + M_p) g d_1 = (M_0 x_0 + M_p x_{p1}) H \frac{\partial H}{\partial x} L \quad (9)$$

$$(M_{f/2} + M_0 + M_p) g d_2 = (M_0 x_0 + M_p x_{p2}) H \frac{\partial H}{\partial x} L \quad (10)$$

Man setzt nun $(M_{f/2} + M_0 + M_p) = M_t$, wobei M_t die totale Masse ist und nach Gleichung (6) ersetzt man:

$$g / H \frac{\partial H}{\partial x} L = K$$

und erhält so folgende Gleichungen (11) und (12):

$$M_t K d_1 - M_0 x_0 = M_p x_{p1} \quad (11)$$

$$M_t K d_2 - M_0 x_0 = M_p x_{p2} \quad (12)$$

Durch Lösen der beiden Gleichungen (11) und (12) mittels der Determinatenschreibweise ergibt sich K nach Gleichung (13) und x_0 nach Gleichung (14) .

$$K = \frac{\begin{vmatrix} M_p x_{p1} & -M_o \\ M_p x_{p2} & -M_o \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} M_t d_1 & -M_o \\ M_t d_2 & -M_o \end{vmatrix}} = \frac{M_p}{M_t} \frac{x_{p2} - x_{p1}}{d_2 - d_1} \quad (13)$$

$$x_0 = \frac{\begin{vmatrix} M_t d_1 & M_p x_{p1} \\ M_t d_2 & M_p x_{p2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} M_t d_1 & -M_o \\ M_t d_2 & -M_o \end{vmatrix}} = \frac{M_p}{M_o} \frac{x_{p2} d_1 - x_{p1} d_2}{d_2 - d_1} \quad (14)$$

Durch die Messung der Auslenkungen der Eichprobe bei zwei verschiedenen Temperaturen kann man K und x_0 berechnen. In der Praxis mißt man die Eichprobe bei mehreren Temperaturen und bezieht auf die Standardtemperatur $T_2 = 4.2$ K.

Für jede unterschiedliche Potentiometereinstellung erhält man einen anderen Wert von K bei gegebener, spezifischer Probenposition. Wird die Probenlage im Magnetfeld verändert, muß durch eine neue Eichmessung die Apparatekonstante K

für die unterschiedlichen Potentiometereinstellungen
in Bezug auf die neue Probenposition vermessen und er-
neut berechnet werden.

6. Apparatives

6.1. Allgemeines

Die Suszeptibilität einer Substanz wird über die Auslenkung bestimmt, welche die Probe bei Anlegen eines Magnetfeldes erleidet. Diese Auslenkung wird nicht direkt gemessen, sondern wird mit Hilfe eines optischen Systems ermittelt.

Im vorliegenden Fall wendet man die Nullpunkt-Methode an, indem die Ablenkung mittels einer Mikrometerschraube in diejenige Position zurückgebracht wird, welche sie bei abgeschaltetem Magnetfeld einnimmt.

Zur Beobachtung und Bestimmung der Auslenkung wird ein Laserstrahl durch einen halbdurchlässigen Spiegel auf den Tiegel gelenkt. Dieser Strahl wird am Tiegel reflektiert und die Reflexion wird in einem Mikroskop betrachtet. Das Pendel ist mit einer Mikrometerschraube verbunden. Durch gleichzeitige Beobachtung des reflektierten Laserstrahles und Betätigung der Mikrometerschraube kann eine im Magnetfeld ausgelenkte Probe in die Nullposition zurückkompensiert werden. Die Nullposition ist die Lage, welche der Tiegel bei abgeschaltetem Magnetfeld einnimmt. Die an der Mikrometerschraube abgelesenen Einheiten in Millimetern entsprechen direkt der Auslenkung der Probe, welche sie bei einem bestimmten Magnetfeld bei vorgegebener Temperatur erleidet.

Durch diese Bestimmung nach der Nullpunkt-Methode ist es möglich den durch Änderung des Feldgradienten bedingten Fehler $H \cdot \partial H / \partial x$ sehr gering zu halten.

Im Folgenden soll die für die Messungen erstellte Apparatur im Einzelnen beschrieben werden.

6.2. Der Magnet

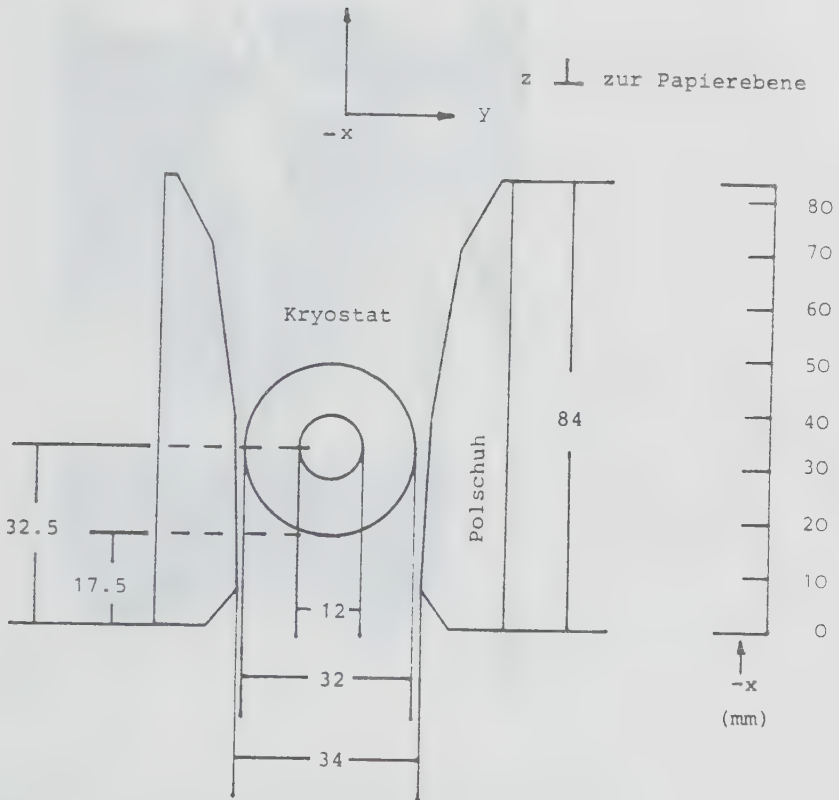
Für die vorliegenden Messungen wurde ein Doppeljoch-Elektromagnet (Firma Varian, Darmstadt) verwendet. Zwischen den Polschuhen wird ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt. Die Polschuhe besitzen einen Durchmesser von 84 mm. In der Figur 22 ist die Anordnung des Magneten wiedergegeben.

Hieraus ist ersichtlich, daß die z-Achse mit der Pendelaufhängung parallel orientiert ist. Die Horizontale zwischen den Polschuhen definiert man als die y-Achse. Die x-Achse liegt somit in Richtung des Feldgradienten (im hier angeführten Fall also in der Papierebene; Blickrichtung senkrecht zur Papierebene ist parallel zur z-Achse).

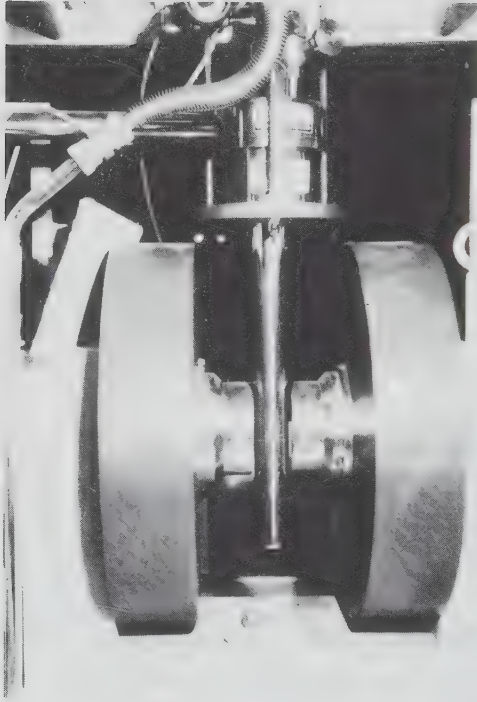
Man sieht aus der Figur 22 , daß sich die Feldlinien zwischen den Polschuhen in Richtung der positiven x-Achse verdichten. Das heißt, daß paramagnetische Substanzen eine Auslenkung in Richtung der + x-Achse erfahren, wohingegen diamagnetische Stoffe in Richtung der - x-Achse zu schwächeren Feldern hin ausgelenkt werden. Um den optimalen Feldgradienten im Magnetfeld zu erhalten, wurde das Feld mittels einer Hallsonde (Firma Bell Inc., Orlando, Florida, ausgeliehen vom Institut für Physikalische Chemie der Universität München) exakt in allen drei Raumrichtungen vermessen (siehe Abschnitt "Vermessung des Magnetfeldes").

6.3. Der Power-Supply

Zur Stromversorgung des Elektromagneten dient ein Power-Supply der Firma Varian Associates (V 2900 Regulated Magnet Power-Supply). Mit ihm kann man bei einem Maximalstrom von 60 Ampere Feldstärken bis zu 11 kGauß erzeugen, wenn der Abstand der Polschuhe an der engsten Stelle 34 mm beträgt.



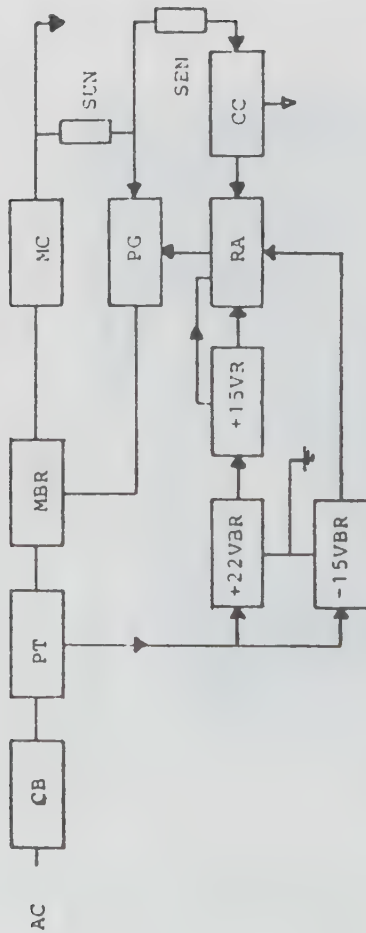
Figur 22a: Anordnung des Kryostaten zwischen den
Polschuhen (Draufsicht)



Figur 22b : Anordnung des Kryostaten zwischen den
Polschuhen (Vorderansicht)

Sowohl der Power-Supply als auch der Magnet sind wassergekühlt. Wichtig bei dieser Kühlung ist, daß ein konstanter Wasserdurchfluß von 2 mWS vorhanden ist und die durch den Magneten austretende Wassertemperatur bei höchsten Feldstärken 50°C nicht übersteigen darf. Zur Regulierung des Wasserstromes und der Wassertemperatur wurden in den Kühlkreislauf kombinierte Strömungs- und Temperaturmanometer (Firma IMT) eingebaut. Fehlerhafte Kühlung bewirkt eine Änderung der Stromstärken im Power-Supply und somit eine Änderung der Feldstärken im Magnetfeld.

Wichtig ist, daß in regelmäßigen Abständen eine Entkalkung der Kühlleitungen des Power-Supply durchgeführt werden muß, da sich herausgestellt hat, daß mit zunehmender Verkalkung eine Verminderung des Stromflusses einhergeht. Zur Kontrolle wurde eine Hallsonde am Magneten angebracht, welche zusammen mit der Stromstärkeablesung geeicht wurde. Zusätzlich wurde in den Power-Supply ein Voltmeter eingebaut. Bei längerem Betrieb wird vom Power-Supply die Stromstärken bei einer ganz bestimmten Potentiometereinstellung konstant gehalten, indem die Spannung sich langsam erhöht. Durch eine Temperaturerhöhung der Spulen ändert sich auch der Widerstand an den Spulen und um eine konstante Stromstärke zu garantieren wird die Spannung automatisch erhöht.



AC = Stromversorgung
 CB = Hauptschalter
 MBR = Magnet-Brücken-Gleichrichter
 MC = Magnetspulen
 SUN = Summenschaltung
 PG = Torschaltung

SEN = Fühlerschaltung
 VBR = Spannungsbrücken-Gleichrichter
 VR = Spannungsregler
 RA = Referenz-Verstärker
 CC = Stromkontrolle
 PT = Leistungstransformator

Blockdiagramm: Stromregulierung der Magnetspulen

6.4. Der Laser

Um präzise Meßdaten bei den Auslenkversuchen zu erhalten, ist eine gut beobachtbare Interferenzabbildung eines am Tiegel reflektierten Laserstrahles im Mikroskop Voraussetzung. Die Kompensation durch die Mikrometerschraube hängt in erster Linie von einer reproduzierbaren Ablesung ab.

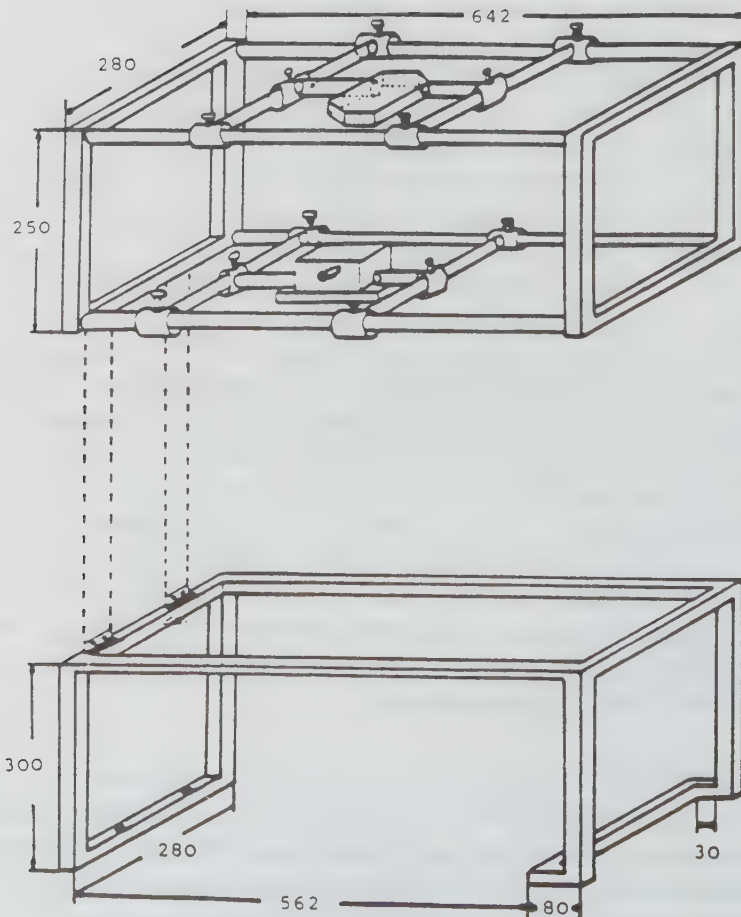
Das heißt, daß der Laser (Firma Spectra Physics, Modell 115) sehr fein justiert werden muß und über den Zeitraum der Messung unverändert in gleicher Position bleibt. Da der Strahlengang von oben durch die Glasplatte auf den Tiegel gelenkt wird, mußte eine spezielle Haltevorrichtung für den Laser konstruiert werden. (x)

Es mußte weiterhin verhindert werden, daß der Laser den Ladevorgang am Kryostaten nicht behindert. Zu diesem Zweck ist die Haltevorrichtung für den Laser schwenkbar gemacht worden, ohne daß beim Ausschwenken der Laser dejustiert wird. Die Figur 23 zeigt die Befestigungsvorrichtung des Lasers. Die Figuren 24 und 25 zeigen die Stellung des Lasers einmal in der Meßposition und zum anderen Male in der Position während des Beladungsvorganges.

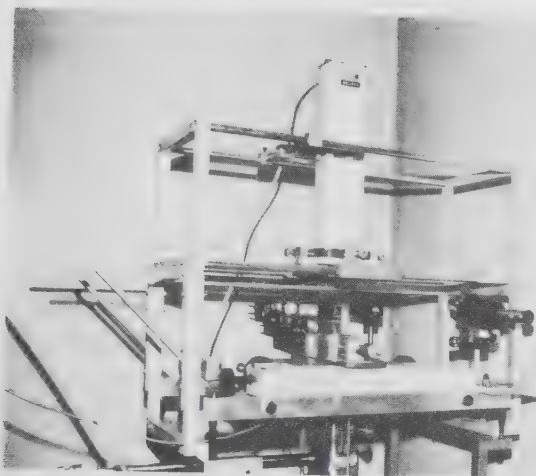
Der Laser selbst hat eine Wellenlänge von 632.8 nm und eine Leistung von 0.5 mW. Damit ist die Leistung gegenüber einer Natriumdampflampe - wie sie z.B. von S.A. Marei (45) und T.C. Parsons (48) verwendet wurde - um den Faktor 500 000 vermindert.

(x) Die Anfertigung der Haltevorrichtung wurde nach unseren Konstruktionsplänen von der Feinmechanikerwerkstatt des Walter-Meißner-Instituts für Tieftemperaturforschung der Akademie für Bayerische Wissenschaften, Garching, durchgeführt.

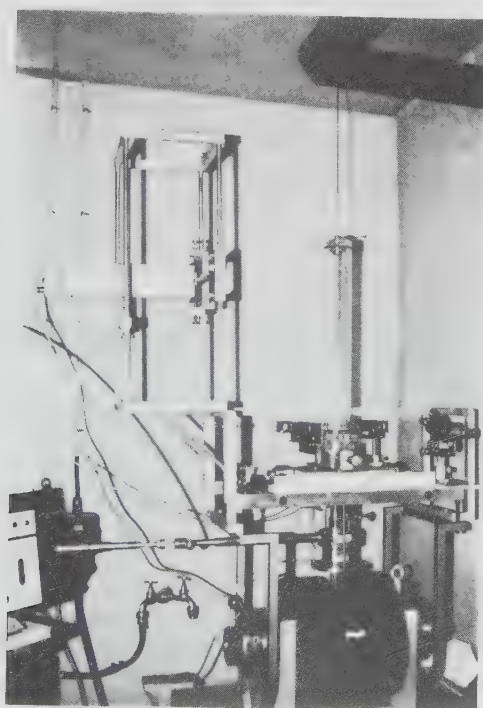
UNIVERSITÄT MÜNCHEN	LEHMANN NOV'79 RADIOCHEMIE
LASERHALTERUNG (SCHWENKBAR)	



Figur 21 : Laserhalterung



Figur 24 : Laser in Meßposition

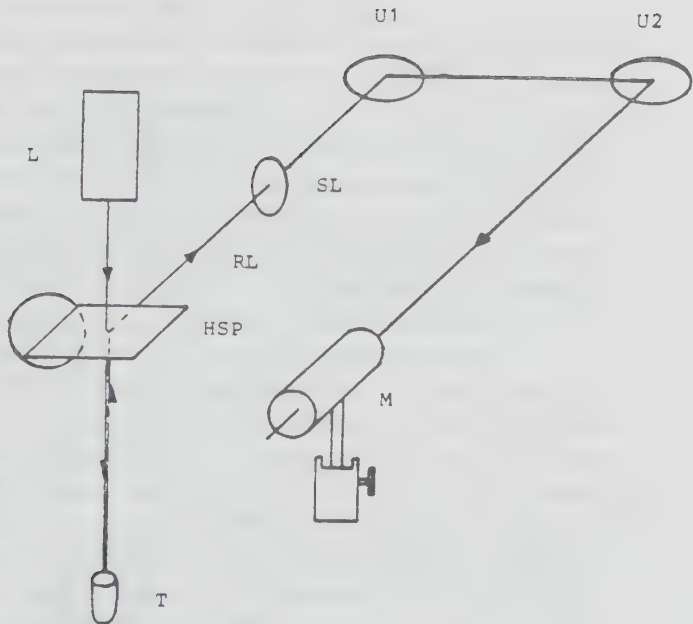


Figur 25 : Laser während des Ladevorganges

6.5. Die Optik

Die Figur 26 zeigt den Verlauf des Lichtstrahles. Auf einem Schlitten ist ein halbdurchlässiger Spiegel angebracht. Dieser lenkt den Laserstrahl direkt nach unten in den Kryostaten ab. Der Laserstrahl wird am Tiegelrand reflektiert und unter einem Winkel von 45° durch eine Linse über zwei Spiegel auf ein Mikroskop umgelenkt. Bei der Linse handelt es sich um eine entspiegelte Speziallinse, die nur das Licht des Laserstrahles mit 632.8 nm passieren läßt. Die oval geformten Umlenkspiegel sind mit jeweils drei Justierschrauben versehen, so daß sie gegeneinander so eingestellt werden können, daß der Laserstrahl im Mikroskop betrachtet werden kann. Diese Beobachtungsanordnung lieferte die Firma Spindler und Hoyer, Göttingen.

Nach dem Justieren dieser optischen Bank sucht man sich nun eine besonders ausgeprägte Interferenz aus, die durch den reflektierten Laserstrahl im Mikroskop erzeugt wird und liest an der Okularskala ab. Bei angelegtem Magnetfeld wird die Substanz im Probenbehälter einer Auslenkung unterworfen, die mit Hilfe der Mikrometerschraube auf die ursprüngliche Position an der Skala zurückgebracht wird. Die Differenz ist direkt an der Mikrometerschraube ablesbar und stellt die Auslenkung d im Magnetfeld in Millimetern dar.



- | | |
|-------------------------|----------------------|
| L = Laser | RL = Reflektierter |
| T = Tiegel | Laserstrahl |
| HSP = Halbdurchlässiger | U1 = Umlenkspiegel 1 |
| Spiegel | U2 = Umlenkspiegel 2 |
| SL = Speziallinse | M = Mikroskop |
| entspiegelt, | |
| durchlässig | |
| für 632 nm | |

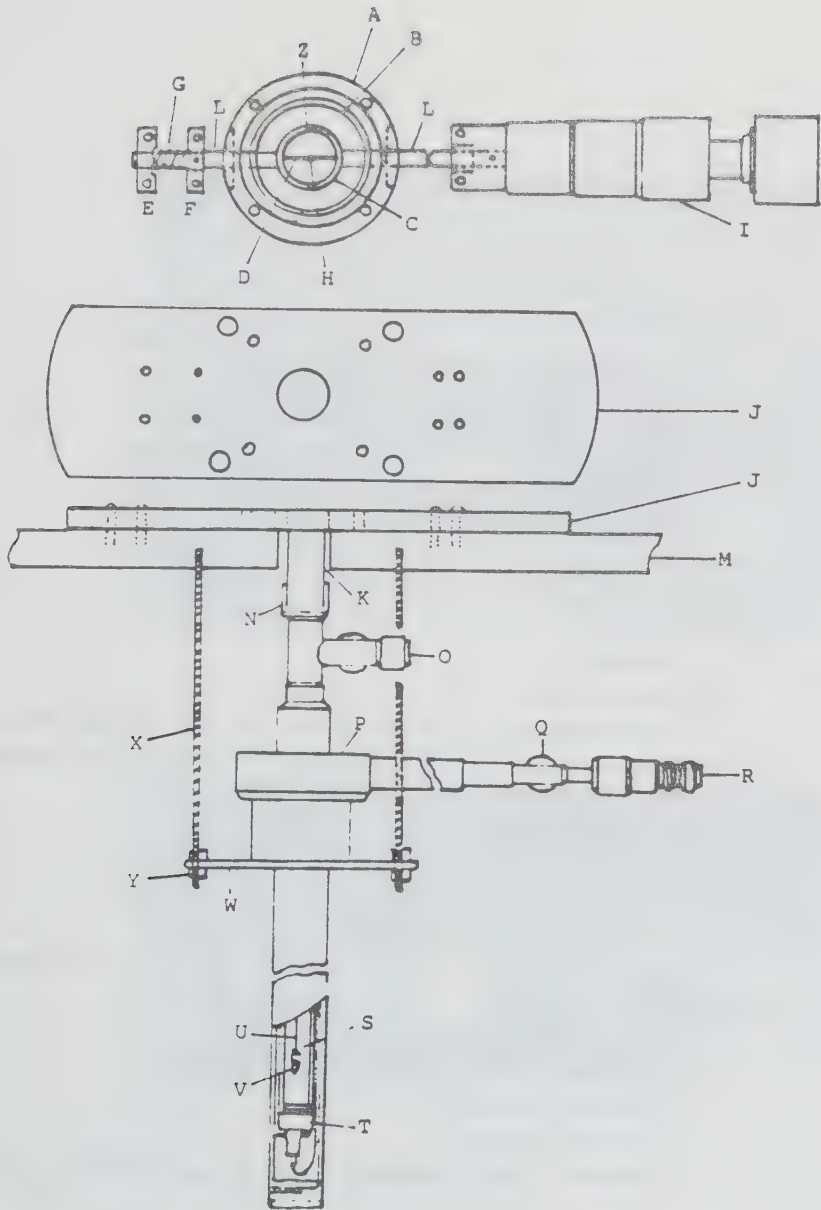
Figur 26 : Laserstrahlengang

6.6. Kopf der Pendelaufhängung

Wichtigster Teil des Suszeptometers ist das Pendel, das an einer besonderen Aufhängevorrichtung H befestigt ist. Auf dem Magneten wurde ein nach Bauplänen des Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, selbstkonstruierter Kreutztisch M und an diesem eine Messingplatte J mit Messingstutzen K montiert. Der Messingstutzen K ist nach unten durch ein Loch im Kreutztisch geführt und durch ein Adapterstück N mit dem Kryostaten verbunden. An Hand der Figur 27 soll dieser Kopf zur Pendelaufhängung erläutert werden.

Auf der Messingplatte J sind die Aufhängevorrichtung H und die Mikrometerschraube I installiert. Ein Aluminiumgehäuse A ist mit vier Schrauben auf der Platte J vakuumdicht befestigt. In den kreisförmigen Vertiefungen B liegen oben wie unten die Dichtungsringe. Ein Messingring C im Inneren des Gehäuses A ist über zwei Bolzen L nach rechts mit der Mikrometerschraube I in Kontakt, nach links mit den Widerlagern E und F verbunden, zwischen denen eine Spiralfeder G für den Gegendruck auf die Mikrometerschraube I sorgt. Auch die Bolzen L sind vakuumdicht gelagert. In dem Messingring C befindet sich der Steg D mit der Halterung H für das Quarzpendel.

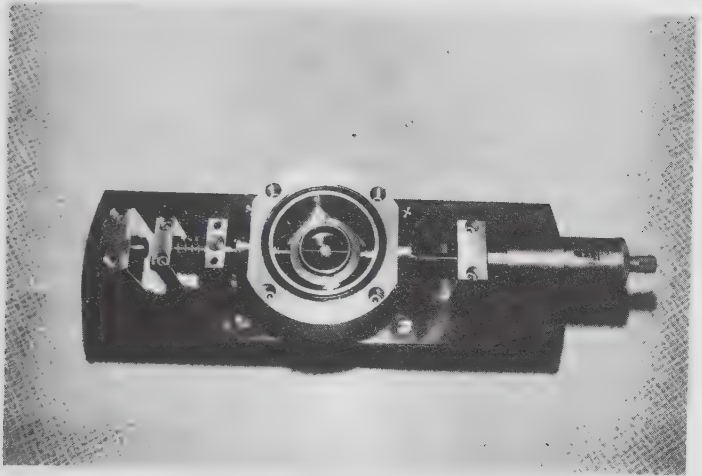
Die Messingplatte J mit dem Stutzen K ist auf dem Trägertisch M befestigt. Der Trägertisch M ist in allen drei Raumrichtungen justierbar. An dem Stutzen K ist mit dem Adapter N der Kryostat vakuumdicht befestigt. Der Kryostat wird von der Trägerplatte W gestützt, welche über die Gewindeschrauben X mit dem Kreutztisch M verbunden ist. Mit den Justierschrauben Y kann der Kryostat in die gewünschte Position angehoben bzw. abgesenkt werden. Der Messingring C ist mit zwei Schrauben Z versehen, in welche der Bajonettverschluß mit dem Quarzfadenpendel einrastet.



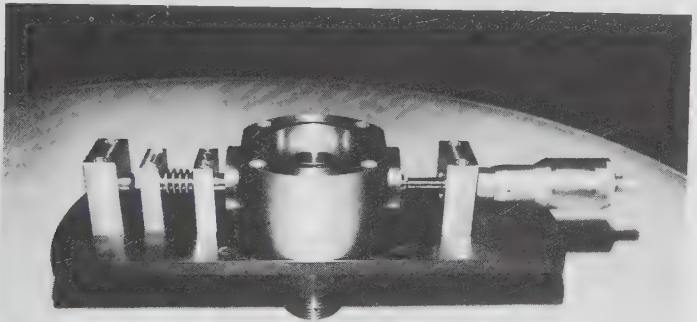
Figur 27 : Kopf der Pendelaufhängung und Aufhängung des Kryostaten

Legende zu Figur 27

- A: Aluminiumgehäuse
- B: Neopren-Dichtungsring
- C: Messingring
- D: Steg für das Quarzpendel
- E: Widerlager (fest montiert)
- F: Widerlager (beweglich)
- G: Spiralfeder
- H: Halterung für das Quarzpendel
- I: Mikrometerschraube
- J: Messingplatte
- K: Stutzen
- L: Bolzen
- M: Trägertisch
- N: Adapterstück zum Anschluß des CF 200 Kryostaten
- O: Evakuierungs- und Sicherheitsventil für den Vakuum-
mantel des Kryostaten
- P: Kryostatenkopf
- Q: Helium-Austrittsöffnung
- R: Helium-Einlaß
- S: Gas-Austauschraum
- T: Wärmeaustauscher, Temperatursensor und Heizaggregat
- U: Quarzpendel
- V: Tiegel mit Substanzprobe
- W: Trägerplatte für den Kryostaten
- X: Gewindeschrauben
- Y: Justierschrauben
- Z: Schrauben zum Einrasten eines Bajonettverschlusses



Figur 28 a: Kopf der Pendelaufhängung (Draufsicht)



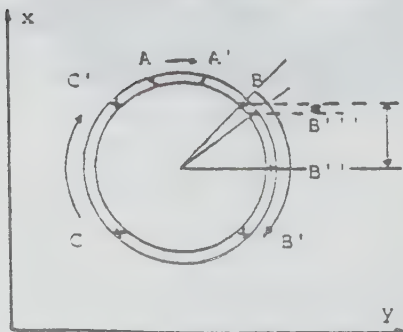
Figur 28 b: Kopf der Pendelaufhängung (Seitenansicht)

Auf den Aluminiumzylinder A wird die Glasplatte aufgelegt, durch welche der zur Beleuchtung dienende Laserstrahl auf den Probentiegel gelenkt wird.

Durch die Glasplatte führt vakuumdicht ein Miniaturschraubenzieher, mit dem man über eine Rückdruckfeder nach unten in die Schraube der Pendelaufhängung H einrasten und somit diese drehen kann.

Dies ist dann notwendig, wenn sich der Tiegel aufgrund von Asymmetrien bei angelegtem Magnetfeld zu drehen beginnt. Eine solche Rotation wird meist erst bei tieferen Temperaturen wahrnehmbar, d.h. wenn der Kryostat bereits unter geringem Heliumdruck steht. Durch diese Schraubvorrichtung kann man noch während eines Versuches die Tiegeldrehung kompensieren, ohne Gefahr zu laufen, daß in das Innere des Kryostaten Feuchtigkeit gelangt und zu kondensieren beginnt.

An dieser Stelle soll deshalb eine Betrachtung angestellt werden, die zeigt inwieweit eine Torsion um die Fadenachse das Meßergebnis beeinflusst. An Hand der Figur 29 wird erläutert, daß bei gleicher Tiegeldrehung in Winkelgraden eine unterschiedliche Ablenkung des Probengefäßes abgelesen wird, je nachdem, welcher Punkt des Tiegels als optischer Bezugspunkt herangezogen wurde.



Betrachtet man den Bezugspunkt A, der nach A' wandert, so wird eine seitliche Ablenkung in der y-Achse wahrgenommen. Diese Verlagerung des Bezugspunktes ist aber in der x-Achse kaum wahrnehmbar.

(Maßstab 1 : 1000)

Figur 29 : Verlagerung des Bezugspunktes bei Drehung des Tiegels.

Dagegen wird beim Bezugspunkt B, der eine gleiche Torsion wie im obengenannten Falle A von B nach B' erfährt, eine beträchtliche scheinbare Auslenkung verursacht. Für den Punkt C ($C \rightarrow C'$) ist eine scheinbare Auslenkung in der gleichen Größenordnung wie bei B gegeben, findet aber in entgegengesetzter Richtung statt.

Bei einem Tiegeldurchmesser von 0.3 mm resultiert bei einer Torsion $B \rightarrow B''$ um 45° eine scheinbare Auslenkung von 110 μm . Selbst bei einer Drehung um 10° ($B \rightarrow B'''$) beträgt die Ablesedifferenz noch etwa 20 μm . Bei einer Ablesegenauigkeit von $\sim 6 \mu\text{m}$ (entsprechend 0.25 Skalenteile im Okularmikroskop) beträgt eine 10° - Drehung einen um den Faktor 3 höheren Fehler als in der Nullstellung.

Da man am Beginn einer Meßreihe einen besonders markanten Punkt auf der Tiegeloberfläche für die optische Einstellung auswählt, zieht man beim gleichen Tiegel mit unterschiedlicher Probenmenge auch meist den gleichen Bezugspunkt heran, mit dem Ergebnis, daß die Torsion zumindest in gleicher Größenordnung und Richtung erfolgt.

Dies erklärt auch die Tatsache, wie im Abschnitt "Eichmessungen" gezeigt wird, daß die Gerätekonstante K unter Verwendung des gleichen Tiegels mit variierenden Füllmengen wesentlich genauer ermittelt werden kann, als im Falle verschiedener Probengefäße mit etwa gleichen Substanzmengen.

Der Meßfehler kann stark verringert werden, indem man einen zweiten Bezugspunkt während der Messung wählt und eine Justierung des Strahlenganges bei möglichst tiefer Temperatur und hohem Magnetfeld vornimmt.

6.6.1. Das Pendel

Die Figur 30 zeigt die Aufhängung des Pendels. An der Schraube H, die in der Mitte des Messingringes C angebracht ist, wird mit Apiezon Q ein Quarzfaden b angekitet. An b wird dann der Pendelfaden c angeschmolzen. Der Faden c wird auf die richtige Länge gebracht und an seinem unterem Ende der Haken d angeschweißt. Eine exakte Längenkorrektur erreicht man durch Erhitzen von b mittels eines Mikrobrenners.

Die Länge des Pendels ist so bemessen, daß sich die Probe an der Stelle des maximalen Feldgradienten $H_3H/\partial x$ zwischen den Magnetpolen befindet.

Die Länge L, der Durchmesser D und das berechnete Gewicht G der einzelnen Quarzteile sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

	L (mm)	D (μm)	G (μg)
a	5	-.-	-.-
b	15	350	-.-
c	460.5	10	90.4
d	7	70	67.3
e	3	70	28.8

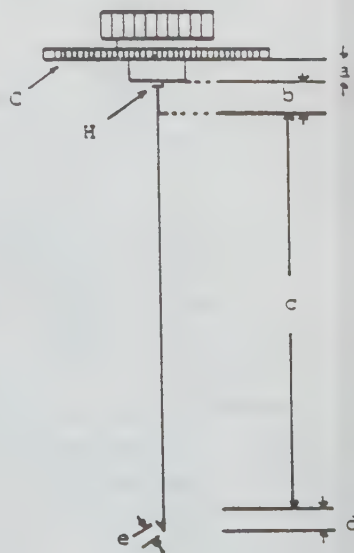


Tabelle 7 :

Figur 30 :

Maße und Konstruktion des Quarzfadenpendels

6.6.2. Die Sensibilität des Pendels

Unter der Sensibilität des Pendels versteht man die kleinste Kraftänderung, welche auf die Probe wirkt. Diese Kraftänderung wird wie folgt berechnet:

Nach Gleichung (1) gilt

$$F_1 = \frac{F_2 d + F_3 \frac{d}{2}}{L},$$

wobei $F_2 = (m_H + m_B + m_P) \cdot g$
und $F_3 = m_F \cdot g$ definiert sind.

Beispiel: Tiegel A1, $m_B = 562.01 \mu g$, $m_H = 96.1 \mu g$,
 $m_F = 90.4 \mu g$, $m_P = 2.45 \mu g$, $L = 47.45 \text{ cm}$.

Daraus folgt:

$$F_2 = (96.1 + 562.01 + 2.45) (10^{-6} g) (980 \text{ cm/sec}^2)$$

$$F_2 = 0.647 \text{ dyn}$$

$$F_3 = 90.4 \cdot 10^{-6} g \cdot 980 \text{ cm/sec}^2$$

$$F_3 = 0.0886 \text{ dyn}$$

Daraus ergibt sich für $F_1 = 0.0146 \text{ dyn}$. Bei einer Ablesegenauigkeit von 3/ 10 000 Skalenteilen berechnet sich die minimale Kraftänderung $F_1(\text{min}) = 4.37 \cdot 10^{-6} \text{ dyn}$.
Bei Tiegel 10 ($m_B = 328.45 \mu g$, $m_P = 15.46 \mu g$) konnte die kleinste beobachtbare Kraftänderung auf $3 \cdot 10^{-6} \text{ dyn}$ gesteigert werden.

Bei einem Ausschlag des Pendels um maximal 12 mm und einer Pendellänge von 467.5 mm kann der Winkel bestimmt werden.

$$\tan\theta = 12 / 467.5 = 0.0257$$

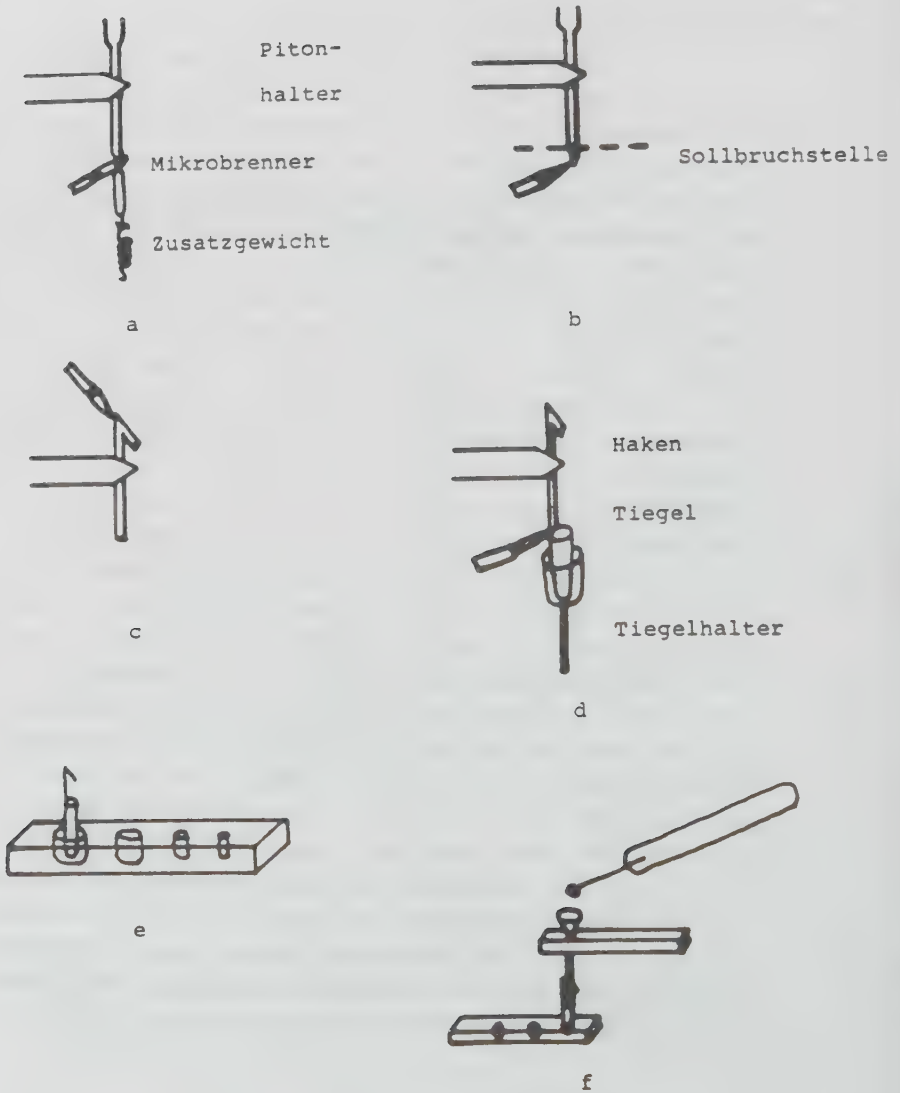
Daraus folgt: $\theta = 1.4703$ und $\cos\theta = 0.9997$.

Somit kann $L \cos\theta = L$ gesetzt werden, da $\cos\theta \sim 1$ ist.

6.7. Die Probenbehälter

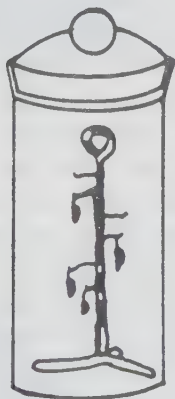
Die Probenbehälter werden aus Mark-Röhrchen hergestellt. Die Figur 31 zeigt die einzelnen Schritte zur Herstellung und Handhabung ultraleichter Quarztiegel. Dazu wird das Röhrchen zuerst unten zugeschmolzen und mit einem kleinen Haken versehen. Die so vorbereitete Quarzkapillare wird in einen Pitonhalter fest eingespannt. Am unteren Haken wird ein Zusatzgewicht (Spiralfeder oder Büroklammer) eingehängt. Mit einem Mikrobrenner wird jetzt die Kapillare vorsichtig erhitzt. Durch den Zug des Zusatzgewichtes können die Mark-Röhrchen dünnwandiger gemacht werden (Figur 31 a).

Diese dünnwandigen Röhrchen werden am unteren Ende zugeschmolzen und an der Sollbruchstelle auf die genaue Tiegellänge zugeschnitten (Figur 31 b). Zwei abgemessene Quarzfäden (Durchmesser 70 μm) werden in spitzen Winkel zueinander zu einem Haken verschmolzen (Figur 31 c). Das Probengefäß wird mit einem Quarztiegelhalter an den Haken herangeführt und mit diesem verschmolzen (Figur 31 d). Diese Operation ist sehr schwierig, da man darauf achten muß, beim Anschmelzen des Hakens nicht gleichzeitig das offene Ende des Behälters zuzuschmelzen (Voraussetzung hierfür ist eine sehr heiße und spitze Mikrobrennerflamme.). Auch darf die Öffnung nicht zusammenlaufen und damit zu eng werden, damit der Fülltrichter gut manipuliert werden kann. Der Haken ist immer nach der Tiegelmittle ausgerichtet. Hierdurch liegt der Aufhängepunkt etwa auf der gleichen Achse wie der Tiegelschwerpunkt und damit kann eine Rotations-Asymmetrie erheblich verringert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Fülltrichter über dem Tiegel störungsfrei am Haken vorbeigeführt werden kann (Figur 31 e).



Figur 31 : Einzelne Schritte der Herstellung und Handhabung ultraleichter Quarztiegel

Die so hergestellten Quarztiegel werden in 6 m HCl gekocht, um ferromagnetische Verunreinigungen herauszulösen. Die Tiegel werden anschließend im Trockenschrank getrocknet und auf einer Quarzfadentorsionswaage ausgewogen. Dann werden die Tiegel an einen 'Baum' gehängt (Figur 32) und in einem festschließenden Behälter-Wägegläschen verwahrt, um Staubpartikel von den Tiegeln fernzuhalten.



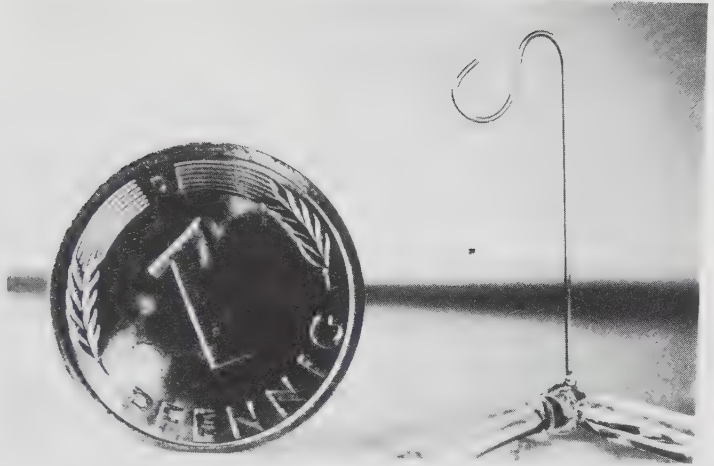
Figur 32 : 'Baum' zum Aufbewahren der Tiegel

In diesen Behältern, die mit Buchstaben gekennzeichnet sind, befinden sich 6 bis 8 Probenbehälter an einem 'Baum'. Zu deren Identifikation wird der unterste Tiegel mit der Nummer 1 versehen und nach oben durchnummeriert. Die Probenbehälter werden je nach Gewicht in 'Generationen' A, B, C, ... usw. eingeteilt und können mit Hilfe des Wägejournals für die Messungen spezifisch ausgesucht werden.

Zur Handhabung der Probenbehälter wurde ein Spezialbesteck angefertigt, das aus einem Manipulationshaken (Quarz) und einem Tiegelhalter (Kunststoff) bestand. Durch Bohrungen unterschiedlicher Durchmesser können mit dem Tiegelhalter verschieden große Tiegel transportiert werden (Figur 31 e). Mit Hilfe des Manipulationshakens werden die Tiegel vom Halter auf die Waage umgehängt. Ein Platindraht (Durchmesser 1mm) wurde in Form eines Chalazionlöffels geschmiedet; der Löffelstiel wurde in einem Griff aus Pt-Einschmelzglas eingeschmolzen.

Das Füllen der Probenbehälter ist aufgrund der Mikrodimensionen relativ schwierig. Hierzu wird in einem Mikromanipulator der Kunststofflöffel mit dem Tiegel eingespannt. Ein Trichter in einem zweiten Mikromanipulator wird über den Tiegel gefahren und vorsichtig soweit abgesenkt, daß das Trichterende minimal in die Tiegelöffnung hineingeführt wird. Diese Manipulation wird unter einem Operationsmikroskop durchgeführt. Mit dem Pt-Löffel wird die Proben substanz über den Trichter in den Tiegel gegeben. Dieser Vorgang ist allein schon für inaktive Proben und Eichsubstanzen schwierig und verlangt bei aktiven Proben unter den einschränkenden Bedingungen der Glovebox ein großes Maß an Geschick. Bei der Beladung der Tiegel mit inaktiven Substanzen wird stets eine Staubmaske getragen, um zu verhindern, daß der Mikrotiegel beim Aus- und Einatmen durch den Luftstrom fortgeblasen wird. Bei dem Füllvorgang mit aktiven Proben wird aus dem gleichen Grund zweckmäßigerweise die Zu- und Abluft der Glovebox vorübergehend abgesperrt.

Die Figuren 33 und 34 zeigen im Größenvergleich zu einem Pfennigstück die Dimension eines typischen Tiegels (Gesamtlänge vom Haken bis zum Tiegelboden beträgt 8 mm). Das Gewicht des abgebildeten Tiegels beträgt 350 µg. Der Tiegel ist mit 15 µg Eichsubstanz { $\text{Co}(\text{Hg}(\text{CNS})_4)$ } beladen.



Figur 33 und 34 : Größenvergleich einer Tiegels
zu einem Pfennigstück

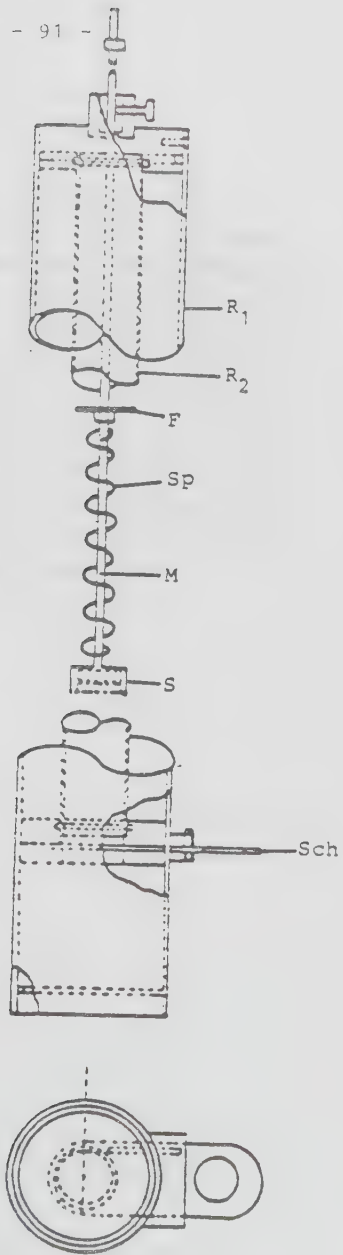
6.8. Die Ladevorrichtung

Um die Tiegel kontaminationsfrei in den Haken des Pendels einzuhängen und in den Kryostaten einzubringen, dient eine speziell angefertigte Ladevorrichtung. Die in Figur 35 gezeigte Ladevorrichtung besteht aus zwei ineinander konzentrisch angeordneten Rohren R_1 und R_2 aus Plexiglas (Durchmesser $R_1 = 80$ mm, Durchmesser $R_2 = 40$ mm). In der Mitte des Innenrohres R_2 befindet sich ein Messingstab M, der am oberen Ende nach außen führt. Dieser Stab M kann gehoben und abgesenkt, wie auch in einer beliebigen Position fixiert werden. Am unteren Stabende ist ein Schraubgewinde S angebracht an das der Bajonettverschluß der Pendelaufhängung angeschraubt werden kann. Da der Stab M exakt geführt werden muß, ist über eine Spiralfeder Sp 7 cm oberhalb des Verschlusses ein Führungsteller F aus Messing angebracht. Am unteren Ende der Ladevorrichtung ist eine Schleusentüre Sch eingebaut. Über einen Adapter wird die Loading-Assembly auf die Beladungsglovebox aufgesetzt (Figur 36,37).

Nach Öffnen der Schleusen Sch an der Ladevorrichtung und der Glovebox wird der Messingstab M mit dem Pendel so tief in die Glovebox abgesenkt, daß der Haken des Pendelfadens in einer Position ist, in der man bequem den Proben Tiegel einhängen kann. Der Probenbehälter wird zusammen mit dem bereits beschriebenen Kunststoffhalter angehoben und in den Pendelhaken eingehängt. Danach wird der Messingstab M mit Pendel und Tiegel in das Laderohr hinaufgezogen und die Schleusen geschlossen.

Jetzt wird die Ladevorrichtung auf den Kryostatenkopf aufgesetzt. Die Schleuse Sch wird geöffnet und das Pendel in die Suszeptibilitätsapparatur vorsichtig soweit

Figur 35 : Laderohr



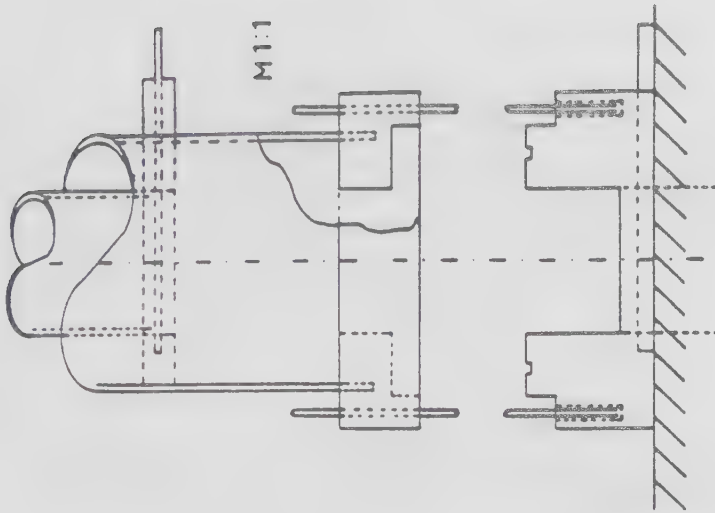
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

LEHMANN
RADIOCHEMIE

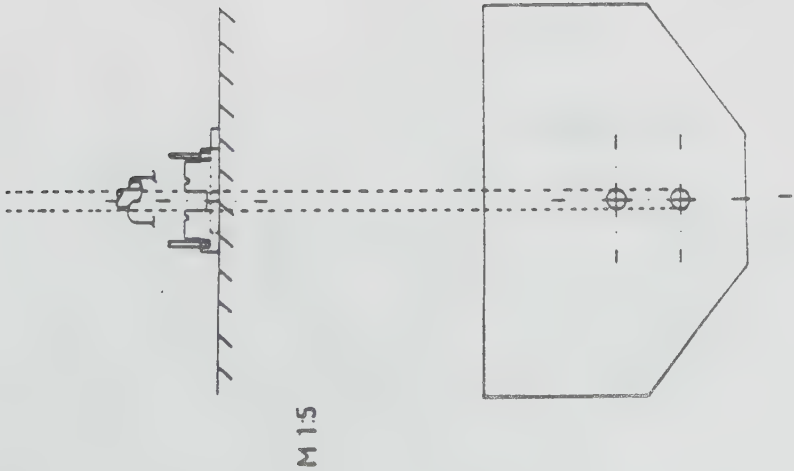
NOV '79

LADEROHR ZUM KONTAMINA-
TIONSSICHEREM BELADEN DER
SUSZEPTIBILITÄTSAPPARATUR
Maßstab: 1 : 1.6

abgesenkt, daß der Bajonettverschluß einrastet. Durch weiteres Drehen des Messingstabes M wird das Gewinde S von seinem Gegenstück an der Pendelaufhängung abgekoppelt. Der Stab M wird in das Laderohr wieder angehoben. Nach Schließen der Schleuse Sch wird die Ladevorrichtung vom Kryostatenkopf abgenommen und dieser mit einer Glasplatte geschlossen. Daraufhin wird der schwenkbare Laser über den Kryostaten geführt und der Schlitten mit der Optik über die Glasplatte gefahren. Damit befindet sich das Pendel meßbereit in dem Suszeptometer.



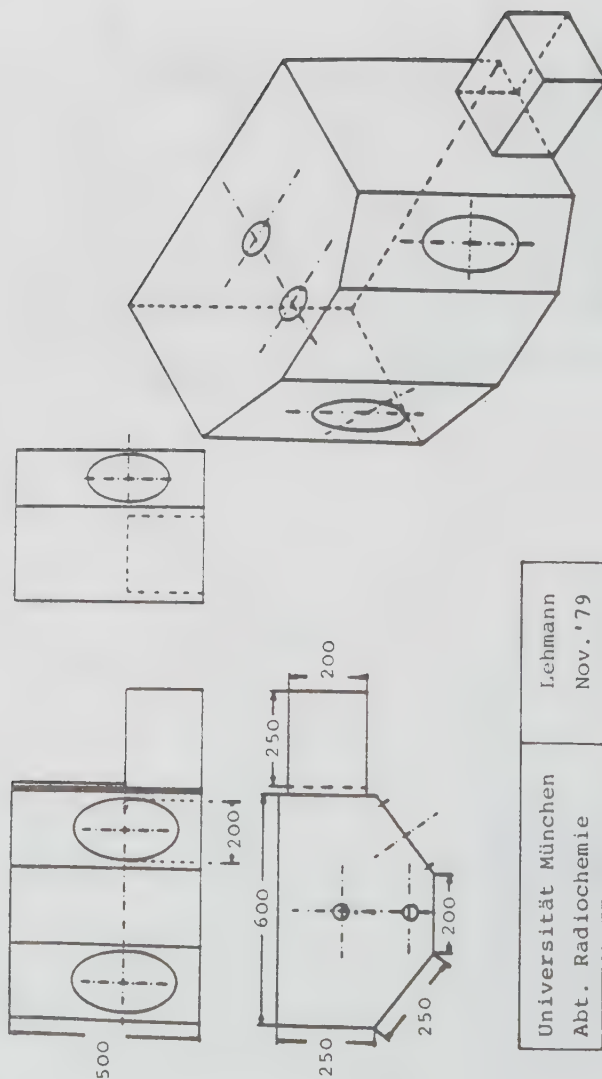
M1:1



M1:5

Universität München Abt. Radiochemie	Lehmann Nov. '79
Adapter	M 1 : 1
Glovebox-Laderohr	M 1 : 5

Figur 36 : Adapter Glovebox - Laderohr

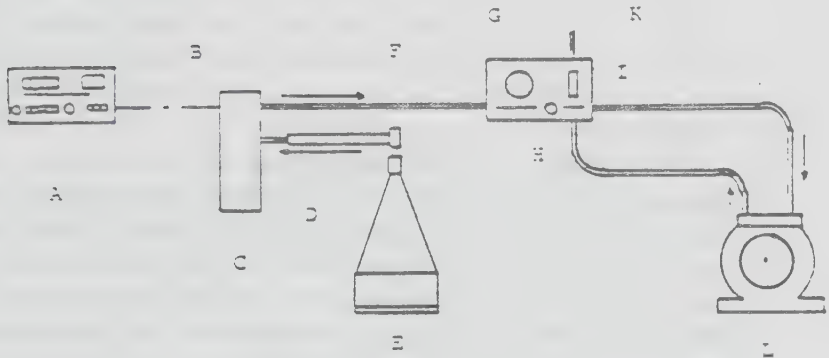


Figur 17 : Ladebox

Universität München Abt. Radiochemie	Lehmann Nov. '79
LADEBOX	
M 1 : 5	

6.9. Das Kühlaggregat der Suszeptibilitätsapparatur

Die Kühleinheit des Suszeptometers besteht aus der Heliumkanne (Firma Cryoson, Schöllkrippen), dem Heliumheber und dem Kryostaten (Oxford Instruments, Wiesbaden), der Gaspumpe und der Temperaturkontrolle (Oxford Instruments, Wiesbaden). Das nachstehende Blockdiagramm zeigt, wie die Kühleinheit geschaltet ist.



Blockdiagramm

Legende:

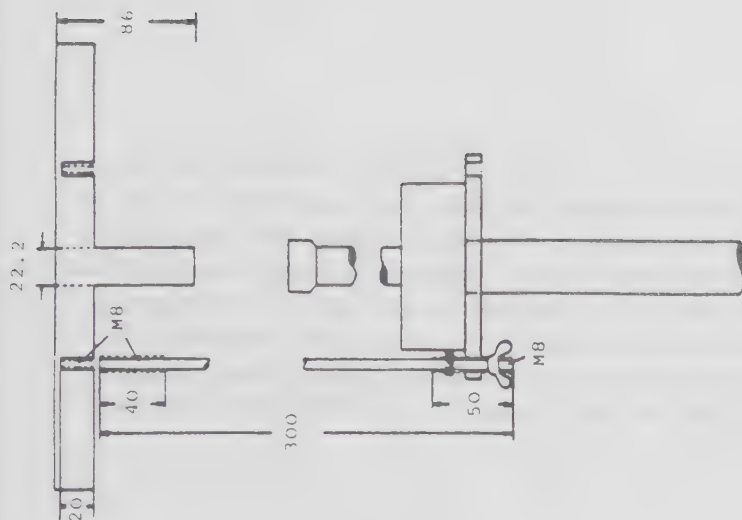
A = Temperaturkontrolle	G = Vakuummanometer
B = elektrische Leitung	H = Nadelventil
C = Kryostat	I = Strömungsmesser
D = Heliumheber	K = He-Rückgewinnung
E = Heliumkanne	L = Gaspumpe
F = He-Rückführung	

6.9.1. Der Kryostat

Um die Messungen von Raumtemperatur bis zu 4.2 K durchzuführen, wurde ein Kryostat der Firma Oxford Instruments (Modell: CF - 200) benutzt. Der Aufbau des Kryostaten ist in der Figur 27 schematisch wiedergegeben. Die Befestigung des Kryostaten zwischen den Polschuhen des Magneten sind in den Figuren 38 und 39 dargestellt. Hierzu wurde eine Messingscheibe durchbohrt. Durch diese Bohrung wird der Kryostat geführt. Die Messingscheibe J ist über drei Gewindeschrauben X mit dem Kreutztisch verbunden. Der Kryostat wird an den Stützen K der Pendelaufhängung anflanscht. Mit drei Flügelschrauben Y wird der Kryostat unter Verwendung einer Kurbelzapfen-Wasserwaage justiert (Eine Veränderung um 1 Skalenteil entspricht einer Abweichung von 0.2 mm pro Meter.). Mit Hilfe des Kreuzzisches kann der Kryostat in eine solche Position gebracht werden, daß die Probe optimal im Magnetfeld liegt. Der Probenraum des Kryostaten ist 12 mm im Durchmesser, der Außendurchmesser des Kryostaten beträgt 32 mm.

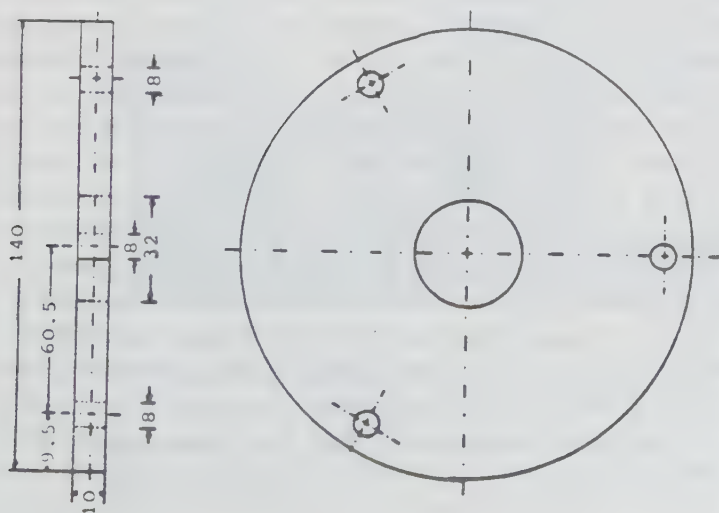
Aufgrund von Vorversuchen wird der Kryostat so ausgerichtet, daß das Pendel nicht im Kryostatenmittelpunkt ist. Da die diamagnetische Auslenkung der Tiegel bei tiefen Temperaturen und maximalen Feldstärken nie mehr als 2 mm beträgt, wird der Kryostat in eine solche Position gebracht, daß das Pendel in der diamagnetischen Richtung um maximal 2 mm, in der paramagnetischen Richtung um maximal 10 mm ausgelenkt wird. Damit kann der Innendurchmesser des Kryostaten optimal ausgenutzt werden.

Um eine gute Wärmeisolierung zu gewährleisten wird sowohl der Kryostat als auch der Heliumheber mit einer Hochvakuumpumpe (Leybold-Heraeus) auf 10^{-5} bis 10^{-6} Torr ausgepumpt. Dieses Auspumpen muß in regelmäßigen Abständen,



Figur 38 : Aufhängevorrichtung für den Kryostaten (oben)

Figur 39 : Befestigungsring für den Kryostaten (unten)



Lehmann
Dez. '79

Befestigungsring (Messing) für den
Kryostaten

Maßstab: 1 : 1

Universität München
Abt. Radiochemie

Universität München Abt. Radiochemie	Lehmann Dez. '79
Aufhängevorrichtung für den Kryostaten am Kreuztisch der Suszeptibilitätsapparatur	
Maßstab: 2 : 1	

mindstens alle zwei Monate, wiederholt werden. Der Probenraum des Kryostaten ist über ein Quecksilber-Manometer mit einem Dreiwegehahn verbunden, so daß man evakuieren und mit gasförmigem Helium fluten kann. Bei den Versuchen wird unter einem Heliumdruck von 5 - 10 Torr gearbeitet. Das Auspumpen und Fluten des Probenraumes muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, damit Turbulenzen vermieden werden, durch die der Tiegel an der Innenwand 'ankleben' könnte.

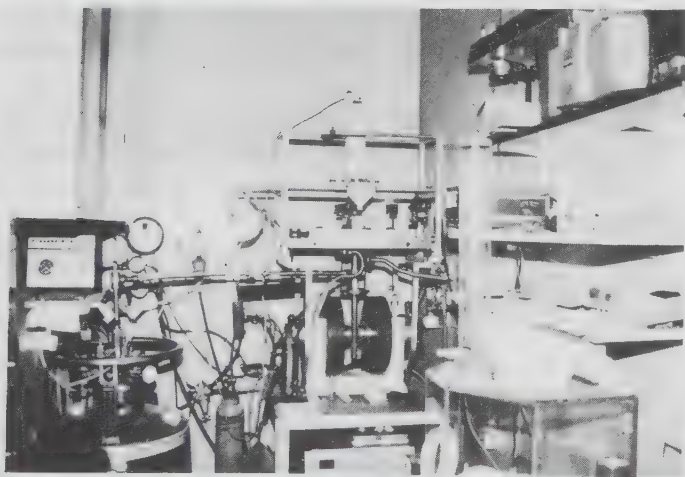
6.9.2. Die Temperaturkontrolle

Zur Einstellung der gewünschten Meßtemperatur dient ein Temperaturströmungsgerät (Oxford Instruments, Typ DTC 2). Dieses Gerät ist mit einem Proportional - Integral - Differential - System P.I.D. ausgestattet. Dieses System erlaubt eine rasche Annäherung und Angleichung des Ist-Wertes an den Soll-Wert, wodurch etwaige Oszillationen des Ist-Wertes minimal gehalten werden. Der Sensor besteht aus einem Gold + 0.03% Eisen/Chromel - Thermoelement, welches als Referenz gegen flüssigen Stickstoff geschaltet ist. Über einen Zero - Span - Abgleich wird das Gerät bei Raumtemperatur, der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (77.36 K) und der Temperatur des flüssigen Heliums (4.2 K) geeicht. Ferner ist der DTC 2 mit einem Strömungsmesser ausgestattet, wobei der Heliumdurchfluß über ein Nadelventil gesteuert werden kann. Bei den durchgeführten Versuchen wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.5 l Helium pro Stunde gearbeitet. Erst bei Temperaturen unterhalb 20 K muß der Gasstrom auf 2 l/h erhöht werden.

6.9.3. Die Heliumzufuhr

Vor einer Messung wird der Heliumheber langsam bei geöffnetem Nadelventil in den Heliumbehälter abgesenkt. Dadurch wird die Luft im Heber herausgedrückt und Vereisungen am Heliumeinlaß weitestgehend vermieden. Ist der Heber ganz in die Kühlflüssigkeit eingetaucht, verbindet man ihn mit dem Kryostaten.

Die Figur 40 zeigt die Gesamtansicht des Magnet - Meßplatzes.



Figur 40 : Meßplatz zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität

7. Das Magnetfeld

7.1. Vermessung des Magnetfeldes

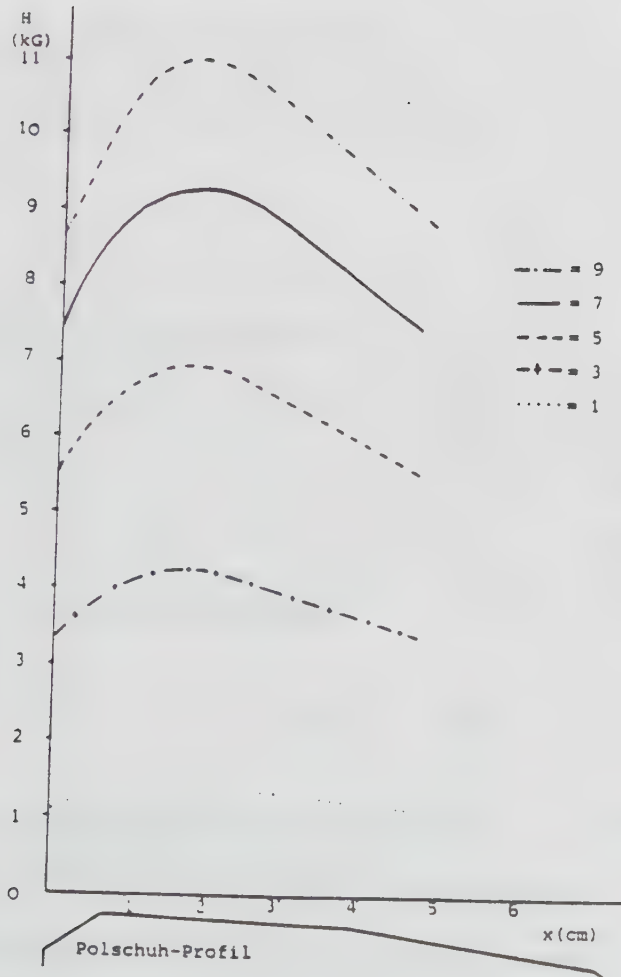
Die Vermessung des Magnetfeldes erfolgt mit Hilfe einer kommerziellen Hall-Sonde (Firma Bell Inc., Orlando, Florida; Modell 615 V). Die Hall-Sonde wird an einem Mikromanipulator befestigt, mit dem es möglich ist, die Sonde in allen drei Raumrichtungen an jeden Punkt des Feldes zu bringen. Für verschiedene Stromstärken wird die Sonde in einer Achsenrichtung durch das Magnetfeld gefahren, wobei die beiden anderen Raumrichtungen konstant bleiben. Die Abhängigkeit der Feldstärke H zu einer Raumrichtung wird graphisch aufgetragen.

Die Figur 41 zeigt das Profil der Magnetpole und den Verlauf der Feldstärke H in der x - Richtung. Dies ist die Richtung, in der auch die Probensubstanz ausgelenkt wird.

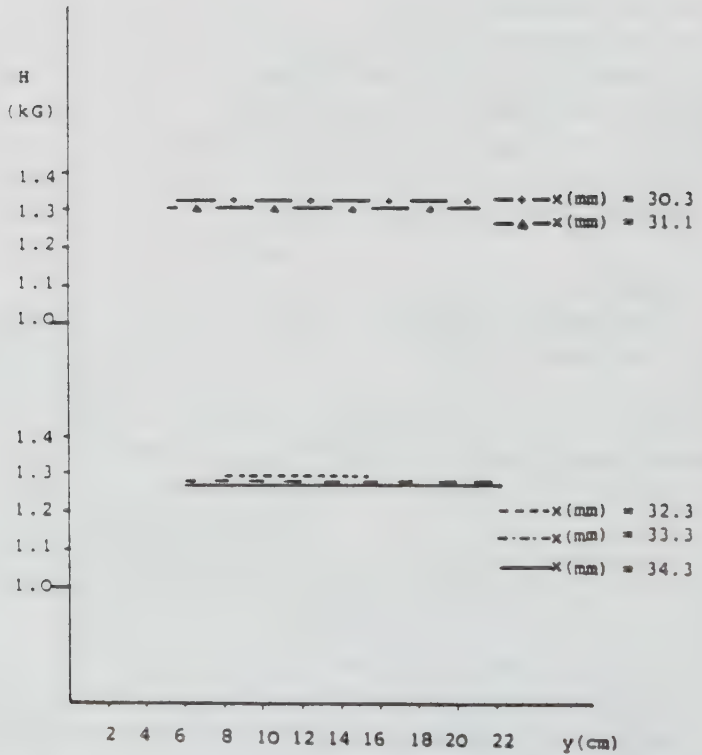
Bei der Vermessung des Feldes in der y - Richtung, also von Polschuh zu Polschuh, wird in einem großen Bereich ein konstantes Magnetfeld gemessen, das in der Figur 42 dargestellt ist.

Eine Änderung in der z - Richtung parallel zur Pendelachse kann vernachlässigt werden.

Wesentlich ist die Bestimmung des Feldgradienten $H \partial H / \partial x$. Dazu wird die Funktion $H = H(x)$ als Polynom dargestellt und die Koeffizienten des Polynoms bestimmt. Dann bildet man die erste Ableitung des Polynoms $H' = H'(x)$. Das Produkt der beiden Kurvenfunktionen $H \cdot H'$ ergibt den Feldgradienten in Abhängigkeit von x bei einer bestimmten Stromstärke (bzw. Potentiometer-einstellung).



Figur 41 : Verlauf der Feldstärke H in der x -Richtung



Figur 42 : Verlauf des Magnetfeldes in der y-Richtung

7.2. Bestimmung der Feldgradienten

Nachdem die Feldstärken in Abhängigkeit der x - Achse für die verschiedenen Potentiometereinstellungen vermessen wurden, wird eine Kurvenanalyse durchgeführt. Dabei wird folgende Gleichung (15) dritten Grades zugrunde gelegt:

$$H = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \quad (15)$$

Aus den gemessenen H - und x - Wertepaaren (20 Wertepaare pro Potentiometereinstellung) können die Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 und a_3 berechnet werden und durch Eingabe dieser Koeffizienten in die Gleichung (15) erhält man die 'gefitteten' Kurven für $H = f(x)$.

Im nächsten Schritt bildet man die erste Ableitung der Funktion dritten Grades und berechnet die H' - Werte nach Gleichung (16):

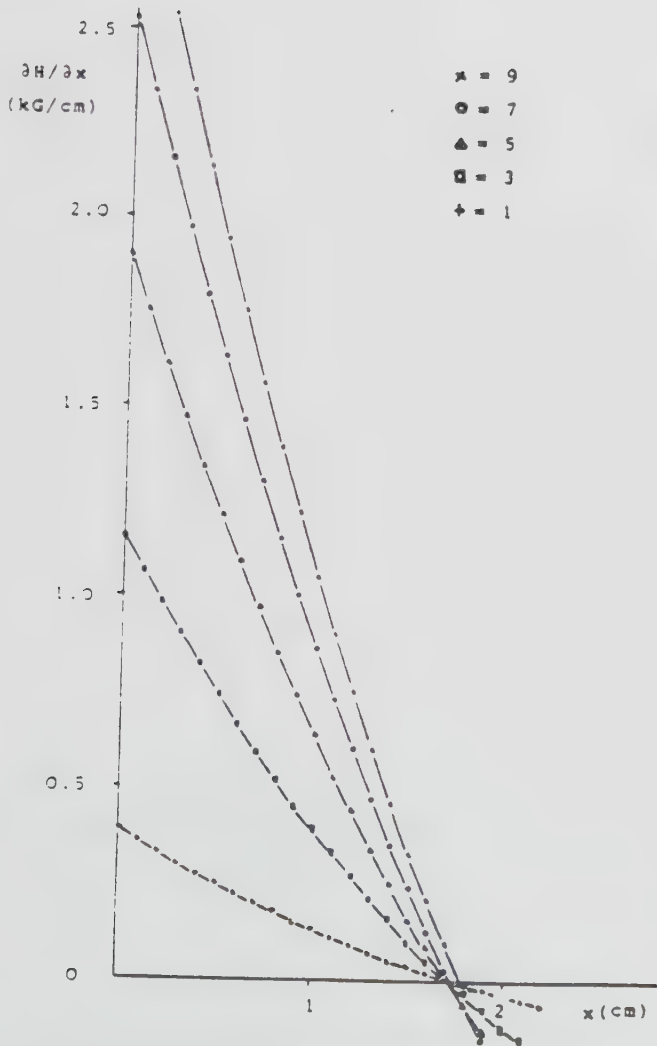
$$H' = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 = \frac{\partial H}{\partial x} \quad (16)$$

Jetzt bildet man das Produkt $H \cdot H'$ und erhält nach Gleichung (17) den gesuchten Feldgradienten $H \cdot \frac{\partial H}{\partial x}$ in Abhängigkeit einer bestimmten Potentiometereinstellung.

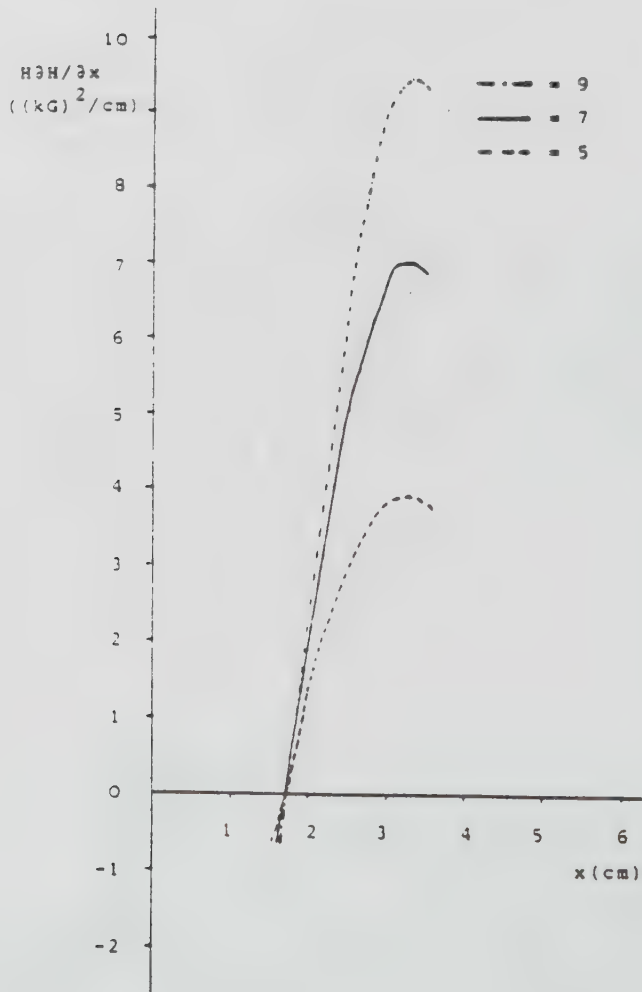
Die Gleichung (17) lautet:

$$\begin{aligned} H \cdot H' = & a_0 a_1 + x(2a_0 a_2 + a_1^2) + x^2(3a_0 a_3 + 3a_1 a_2) + \\ & + x^3(4a_1 a_3 + 2a_2^2) + x^4(5a_2 a_3) + x^5(3a_3^2). \quad (17) \end{aligned}$$

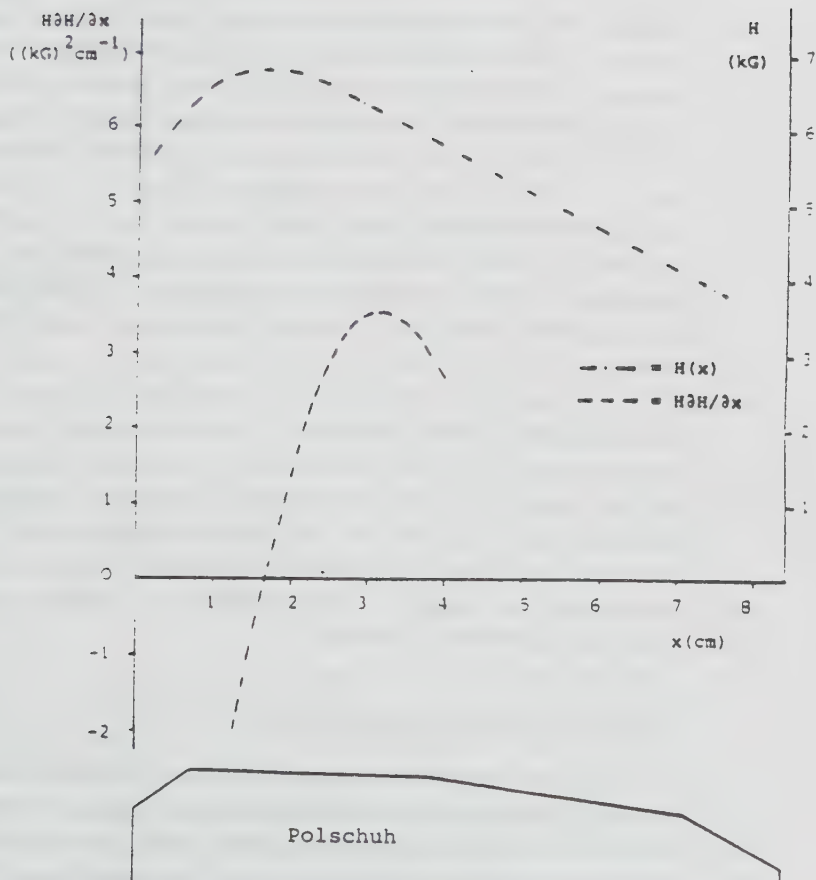
Die Berechnungen werden mit einem Rechner TI 59 und Drucker PC 100A durchgeführt. Das Programm ist im Anhang 3 wiedergegeben. Für Polynome bis zum elften Grad wird mit einem TI 99 nach einem Programm von R. Marquart (49) gerechnet. Dabei wurde festgestellt, daß für die Berechnung die Funktion durch eine Kurve dritten Grades ausreichend beschrieben wird. In den Figuren 43, 44, 45 sind ausgewählte Kurven für H , H' und $H \cdot H'$ als Funktion von x dargestellt.



Figur 43 : Verlauf der Funktion $\frac{\partial H}{\partial x}$ in der x-Richtung



Figur 44 : Verlauf der Funktion $H\frac{\partial H}{\partial x}$ in der x-Richtung



Figur 45 : Verlauf der Funktionen $H(x)$ und $H\partial H/\partial x$ in der x -Richtung und Profil des Polschuhs

8. Eichmessungen zur Bestimmung der Apparatekonstante

Für die Eichung des Suszeptometers wird das Kobalt (II) - tetraarhodanomercurat, $\text{Co}\{\text{Hg}(\text{CNS})_4\}$, eingesetzt. Eine hochgereinigte Probe dieses Salzes wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. Abart (Institut für Physikalische Chemie der Universität München) zur Verfügung gestellt. Die Suszeptibilität dieses Salzes ist von H.-St. Råde (50), B.N. Figgis (51), H.C. Nelson (52), C.J. O'Connor und E. Sinn (53), sowie von J.C.G. Bünzli (54) bestimmt worden. Für die durchgeführten Messungen wurden die Suszeptibilitätsdaten von O'Connor (Temperaturbereich von 1.3 K bis 102.6 K ; bis 300 K wurde extrapoliert) verwendet.

Bei Vorversuchen wurde die Betriebsbereitschaft der einzelnen Geräte überprüft. Die Kühlung erfolgte anfänglich mit flüssigem Stickstoff, später mit flüssigem Helium. Ferner wurden verschieden große Probenmengen eingesetzt, um die Größe der Auslenkung zu erfassen, damit auch bei höchster Feldstärke und tiefen Temperaturen unter Ausnutzung des gesamten Probenraumes der Tiegel nicht an der Kryostatenwand 'anklebt'.

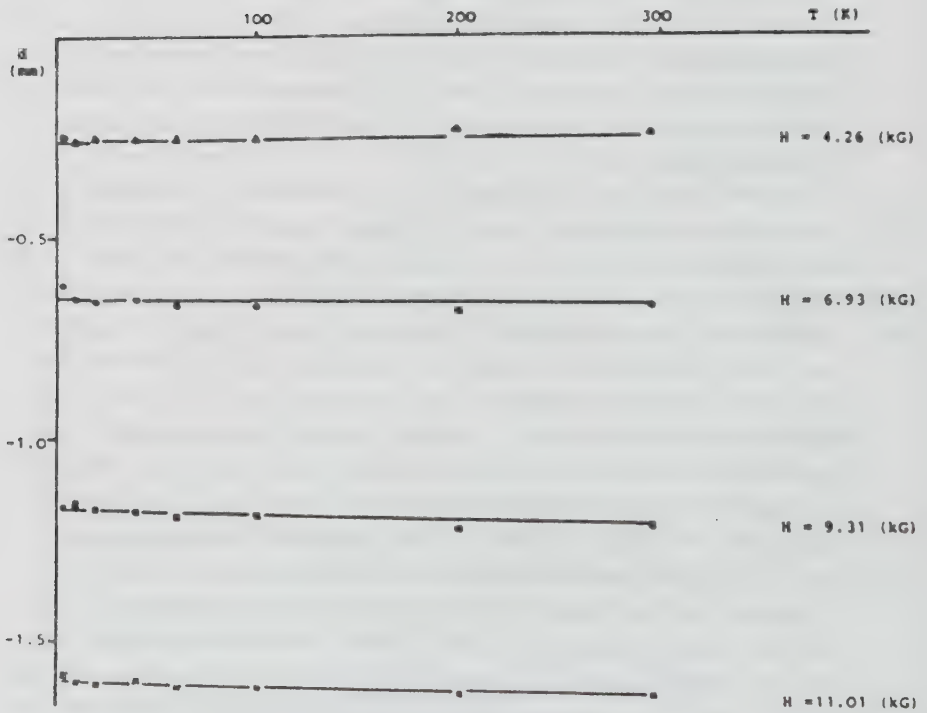
8.1. Durchführung einer Messung

Beim Einführen des Pendels in den Kryostaten wird die Mikrometerschraube auf die Position 9.000 eingestellt. In dieser Lage befindet sich das Pendel genau im Zentrum des Kryostaten und das Schraubgewinde mit dem Bajonettverschluß wird genau zentrisch auf dem Pendelaufhängungskopf aufgesetzt. Nach Abkoppeln der Ladevorrichtung wird der Kryostat mit der Glasplatte abgedeckt, der schwenkbare Laser und der Schlitten mit der Optik über die Pendelaufhängung gebracht. Dann wird die Mikrometerschraube auf

die Position 12.000 eingestellt und als Nullpunkt definiert. In dieser Position befindet sich die Probe an der Stelle, an der das Maximum des Feldgradienten herrscht. Von hier aus können die Auslenkungen in diamagnetischer Richtung 2 mm und in paramagnetischer Richtung 10 mm betragen. Nun wird der Laserstrahl so justiert, daß im Mikroskop eine gut ablesbare Interferenzerscheinung des am Tiegel reflektierten Strahles zu beobachten ist.

Nun wird der Probenraum vorsichtig evakuiert und mit Helium geflutet. Diesen Vorgang wiederholt man 2 - 3 mal und pumpt zuletzt auf 5 - 10 mm Hg Heliumdruck ab. Von Raumtemperatur bis hin zu den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs bzw. Heliums wird zuerst der leere Tiegel vermessen. Bei jeder Temperatureinstellung wartet man mehrere Minuten, bis der Soll-Wert erreicht ist und sich ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat. Bei den jeweils vorgegebenen Temperaturen werden alle neun Potentiometerstellungen durchlaufen und die zugehörigen Auslenkungen gemessen. Die Auslenkung der leeren Tiegel werden für die einzelnen Potentiometerstellungen gegen die Temperatur aufgetragen. Quarz sollte aufgrund seines diamagnetischen Verhaltens temperaturunabhängig sein. Tatsächlich aber findet man für die einzelnen Tiegel unterschiedliche diamagnetische Eigenschaften. In der Praxis hat sich gezeigt, daß über den gesamten Temperaturbereich bei einer bestimmten Potentiometereinstellung nur geringe Abweichung der einzelnen Meßpunkte herrscht. Die Daten werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet und die Bestgerade bestimmt. Eine solche Darstellung des diamagnetischen Verhaltens eines Quarztiegels ist in der Figur 46 gezeigt.

Ist die Auslenkung bei tiefen Temperaturen wesentlich größer als bei Raumtemperatur, so liegt der Verdacht



Figur 46 : Diamagenische Auslenkung eines leeren Quarztiegels

einer paramagnetischen oder ferromagnetischen Verunreinigung vor. In diesem Falle wird der Tiegel nochmals gereinigt und neu vermessen.

Ist der Tiegel frei von paramagnetischen Spuren, so wird er mit der Eich- bzw. Probesubstanz beladen und ausgewogen. Danach bringt man den gefüllten Tiegel in den Kryostat ein und verfährt wie bei der Vermessung des leeren Tiegels. Die reale Auslenkung einer Substanz wird aus der Differenz von $d_{\text{para}} - d_{\text{dia}}$ ermittelt und zur Berechnung herangezogen (d_{dia} wird als negative Größe definiert).

Mittels der realen Auslenkungen wird die Apparatekonstante bestimmt. Hierzu wurde ein Rechenprogramm für einen TI - 59 erstellt (siehe Anhang 1, S. 145).

8.2. Kalibrierung der Apparatur

Folgende Schritte müssen durchgeführt werden, um die Gerätekonstante zu bestimmen:

1. Aus dünnwandigem Quarz wird ein Probenbehälter (Fig.31,S.86) präpariert, mit einem Haken versehen und in 6M HCl gekocht, um ferromagnetische Verunreinigungen zu beseitigen. Nach dem Trocknen des Tiegels wird dieser auf einer Quarzfadentorsionswaage[■] ausgewogen.
2. Die Masse m_ℓ des Pendelfadens und des an ihm angebrachten Hakens wird aus der Länge und dem Durchmesser errechnet (siehe Abschnitt: "Das Pendel").
3. Der leere Probenbehälter mit der Masse m_0 wird in den Pendelhaken eingehängt, in das innere Kryostatengefäß eingesenkt und in der Halterung des Mikrometers eingerastet.

Nachdem der Kryostat mit einer Glasplatte verschlossen ist, wird das optische System über die Glasplatte gefahren und der Laser eingeschwenkt.

Der schwenkbare Laser wird jetzt so justiert, daß der am Tiegel reflektierte Laserstrahl im Beobachtungsmikroskop eine gut abzulesende Interferenzerscheinung zeigt. Die Lage des erzeugten Interferenzpunktes wird auf der Mikroskopskala als Nullpunkt abgelesen.

4. Das Magnetfeld wird angelegt und langsam die anfängliche Potentiometereinstellung von 0 auf 9 erhöht. Dabei beobachtet man, ob der Tiegel eine Drehung erleidet, was auf asymmetrische Stärken der Tiegelwand zurückzuführen ist.

Erleidet der Tiegel eine Drehung, so wird diese mittels

■ Quarzfadentorsionswaage : Rodder Instruments Co.,
775 Sunshine Drive, Los Altos, California.

der Aufhängungsschraube wieder kompensiert.

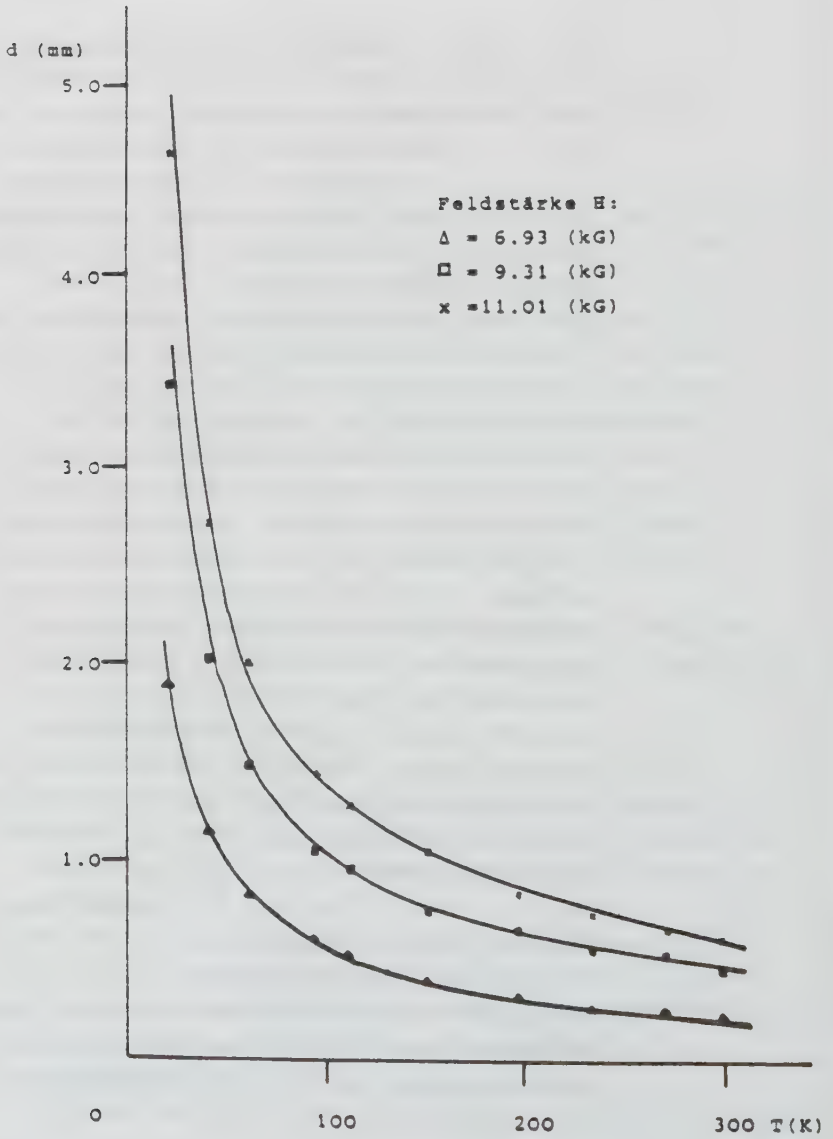
Bei Raumtemperatur ist durch die schwache Ablenkung eine Tiegeldrehung sehr schwer festzustellen. Deshalb wird zweckmäßigerweise die Drehung bei der Temperatur des flüssigen Heliums ausgeglichen.

5. Jetzt wird der Tiegel ausgehend von Raumtemperatur langsam auf 4.2 K abgekühlt und in geeigneten Temperaturabständen vermessen.
6. Bei jeder Temperatur wird bei eingeschaltetem Magnetfeld der Magnetstrom mittels des Potentiometers schrittweise erhöht.
7. Eine Auslenkung des Tiegels wird mit der Mikrometerschraube in die Nullposition gebracht. Die entstandene Differenz der beiden Ablesungen wird notiert. Danach wird die nächste Potentiometereinstellung vorgegeben und erneut mittels Mikrometerschraube in die Nullpunktposition gebracht.
8. Nach Erreichen der maximalen Feldstärke wird das Potentiometer wieder auf Null zurückgestellt und erneut die Nullposition abgelesen.

Aus dem Mittelwert der Nullage und der Differenz zu den einzelnen Einstellungen errechnet man die Auslenkung des Tiegels d_0 . Diese d_0 - Werte werden gegen die Temperatur für eine ganz bestimmte Potentiometereinstellung aufgetragen.

9. Der leere Tiegel wird bei den Temperaturen 295 K, 200 K, 150 K, 100 K und ab 80 K in Intervallen von 20 K bis zu 4.2 K vermessen.

Die Auslenkung des Quarztiegels sollte temperaturunabhängig sein. Starke Auslenkungen deuten auf paramagnetische oder auch ferromagnetische Verunreinigungen hin.



Figur 47 : Auslenkung eines Tiegels, der mit Eichsubstanz beladen ist

Sind auf Grund einer Messung solche Verunreinigungen nicht auszuschließen, wird der Tiegel nochmals in 6M HCl gekocht und nach Trocknung und Wägung neu vermessen.

Sind noch immer deutliche Verunreinigungen feststellbar, so wird der Tiegel verworfen.

10. Zeigt sich der temperaturunabhängige Diamagnetismus des leeren Tiegels und können para- und ferromagnetische Verunreinigungen ausgeschlossen werden, so wird der Tiegel mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität beladen (Füllvorgang siehe Abschnitt 6.7. "Die Probenbehälter", S. 85).
11. Nach Auswiegen des gefüllten Tiegels auf einer Quarzfadentorsionswaage wird derselbe in das Suszeptometer mit Hilfe einer Ladevorrichtung (Abschnitt 6.8. "Die Ladevorrichtung", S. 90) eingebracht, justiert und nach der gleichen Methode wie für den leeren Tiegel beschrieben, vermessen.
Die Auslenkungen werden wieder für bestimmte Temperaturen bei unterschiedlichen Magnetfeldern abgelesen. Zur Bestimmung der Gerätekonstanten wird die Probe in kleineren Temperaturintervallen vermessen (zwischen Raumtemperatur und 80 K in Schritten zu 50 K, von 80 K - 20 K in Schritten zu 10 K und von 20 K - 4.2 K gradweise).
12. Aus den Messungen des leeren und des gefüllten Tiegels können nun die Parameter bestimmt werden (Abschnitt 5.3. "Bestimmung der Parameter", S. 62).

8.3. Eichmessungen

Die Messungen zur Bestimmung der Gerätekonzanten wurden zuerst mit unterschiedlich schweren Tiegeln, aber gleicher Probenmengen durchgeführt. Dann wurde ein Tiegel mit unterschiedlichen Probenmengen gemessen.

Die Tabelle 8 zeigt die für die Eichmessungen verwendeten Tiegel und Probenmengen.

Tiegel	Leergewicht in µg	Probengewicht in µg
1#	414.219	215.137
2#	494.325	81.2045 15.886
10#	328.45	43.6 15.4635
A1	562.01	13.77 2.45
B3	486.2	0.676 !
B7	4291.16	27.04
C2	2408.92	13.858 7.6895
C4	1655.86	7.0135
E3	2014.4	13.52

Tabelle 8 : Daten zur Eichmessung

Für die Auswertung der Versuche werden zur Berechnung von der Suszeptibilität χ die in der Tabelle 9 aufgeführten K - Werte zugrunde gelegt.

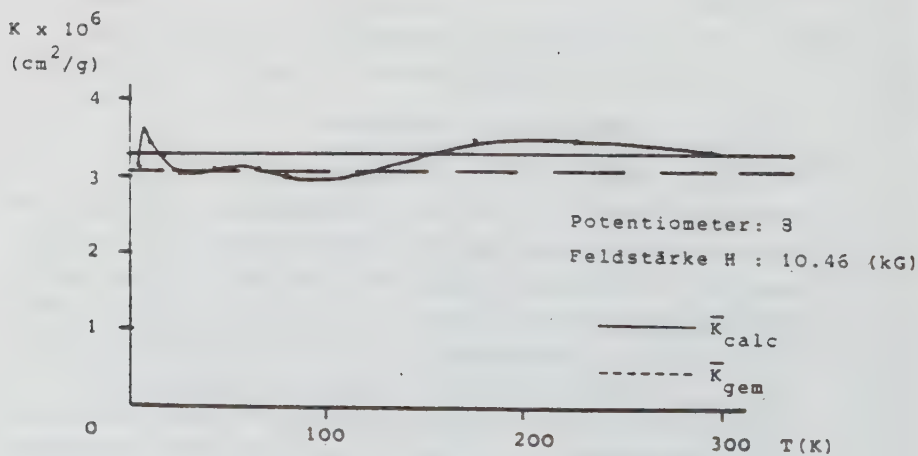
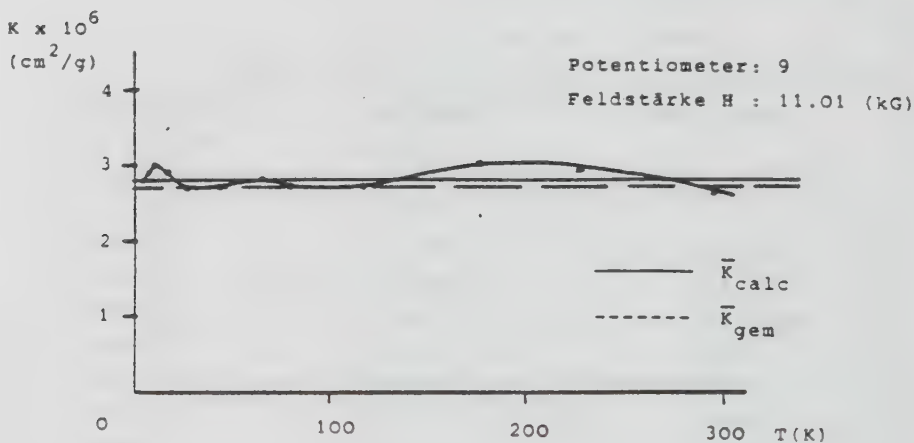
Potentiometer (A)	Feldstärke H (kG)	Konstante K (cm^2/g) ($\times 10^6$)
1	1.44	-----
2	2.86	-----
3	4.26	-----
4	5.61	9.886
5	6.93	6.446
6	8.18	4.703
7	9.31	3.666
8	10.46	3.056
9	11.01	2.723

Tabelle 9 : Konstanten

Die in der Tabelle 9 aufgezeigten K - Werte sind die gemessenen über die Temperatur gemittelten K - Werte. Nach Gleichung (6) sollten die K - Werte temperaturunabhängig sein. In der Praxis hat sich aber gezeigt, daß für eine bestimmte Potentiometereinstellung (bzw. angelegtes Feld) eine Temperaturabhängigkeit des K - Wertes vorhanden ist.

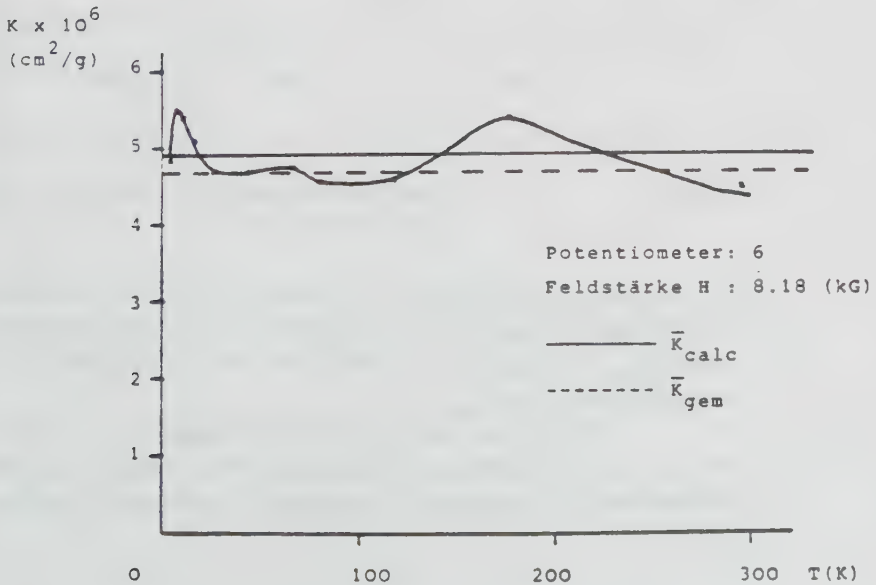
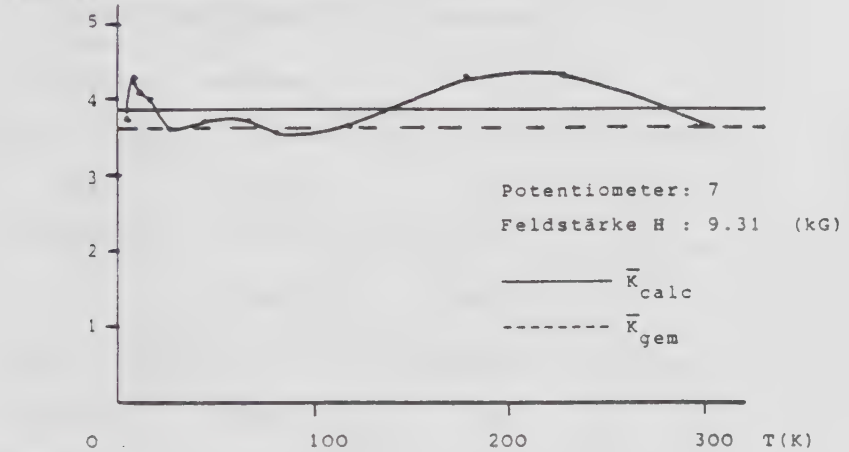
In den Figuren 48, 49, 50, 51 sind die K - Werte für einzelne Potentiometereinstellungen gegen die Temperatur aufgetragen. $\bar{K}_{\text{calc}}$ stellt den theoretischen gemittelten K - Wert dar, $\bar{K}_{\text{gem}}$ den gemessenen und gemittelten K - Wert.

Figur 48 : Feldabhängigkeit der Konstanten K_9



Figur 49 : Feldabhängigkeit der Konstanten K_8

Figur 50 : Feldabhängigkeit der Konstanten K_7



Figur 51 : Feldabhängigkeit der Konstanten K_6

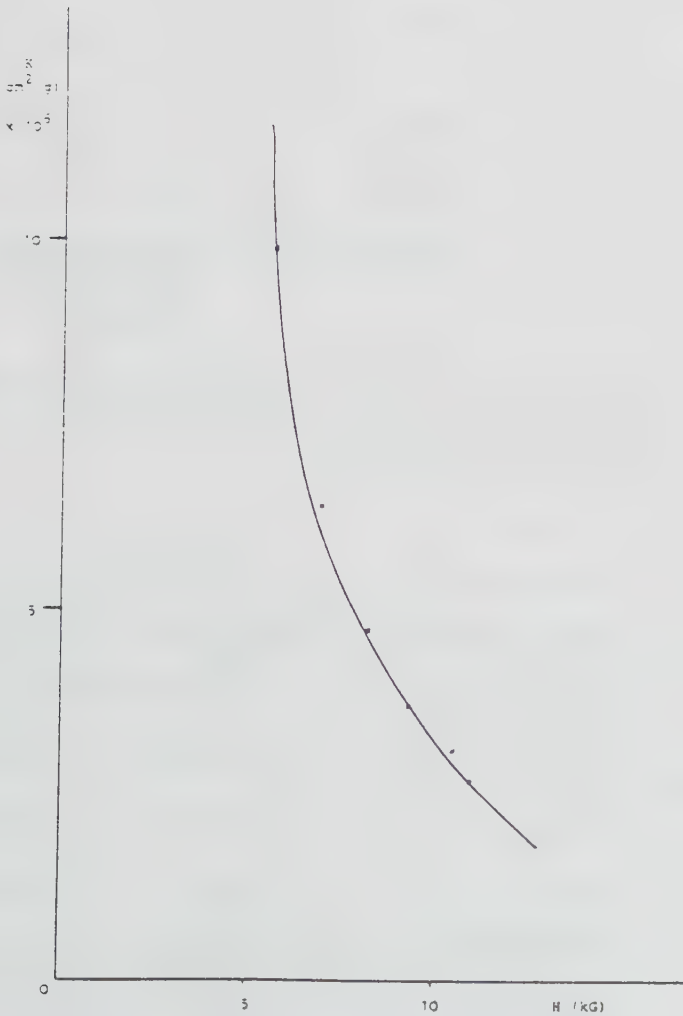
Pot. (Skt)	Feldstärke H (kG)	gemittelte Konstante $\bar{K}$ $\bar{K} \times 10^6 \text{ (cm}^2/\text{g)}$	
		gemessen	berechnet
9	11.01	2.723	2.817
8	10.46	3.056	3.261
7	9.31	3.666	3.898
6	8.18	4.703	4.922

Tabelle 10 : Abhängigkeit von $\bar{K}_{\text{gem}}$ und $\bar{K}_{\text{calc}}$ von der Feldstärke H

Die temperaturabhängigen K - Kurven zeigen für die verschiedenen Potentiometerstellungen alle den gleichen Verlauf. $\bar{K}_{\text{gem}}$ ist für die unterschiedlichen Feldstärken jeweils kleiner als $\bar{K}_{\text{calc}}$.

Mit Hilfe der temperaturabhängigen K - Kurven können die K - Werte zur Berechnung der Suszeptibilitäten unbekannter Substanzen im Einzelfall korrigiert werden.

Die Figur 52 zeigt die Abhängigkeit des K - Wertes von der angelegten Feldstärke an der Stelle des maximalen Feldgradienten.



9. Suszeptibilitätsmessungen

Die folgenden Substanzen wurden im Pendelsuszeptometer vermessen:

1. TiV_5S_8 (Diese Substanz wurde von Herrn Dr. W. Bensch zur Verfügung gestellt.)
2. Cs_2NpCl_6 (Aus der Schmelze dargestellt.)
3. Cs_2NpCl_6 (Aus der Schmelze abgeschreckt.)
4. $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Aus der wäßrigen Lösung von Herrn Dr. R. Marquart hergestellt.)

Alle Substanzen wurden zweimal vermessen, die Substanzmengen und die Gewichte der Probenbehälter sind in der Tabelle 10 a zusammengefaßt.

Tabelle 10 a:

Substanz	Tiegelnr.	Tiegelmasse (μg)	Masse der Probe (μg)
TiV_5S_8	T2A	559.22	477.85
		559.22	1006.65
Cs_2NpCl_6	B-1	1034.36	63.12
Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)	C-3	2792.05	86.95
$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	C-5	1837.62	168.41

Zur Auswertung der Versuche werden die berechneten $1/\chi$ - Werte gegen die Temperatur graphisch dargestellt. Wenn die Substanz dem Curie-Weiss-Gesetz folgt, liegen die reziproken χ - Werte auf einer Geraden, deren Steigung die Curie-Konstante C und deren Schnittpunkt mit der T - Achse θ in der Gleichung (18) sind (71) (72) (74) (75):

$$\chi_M = C / (T + \theta) \quad (18)$$

χ_M bedeutet hier die molare Suszeptibilität der Probe.

In der Praxis wird durch die $1/\chi$ - Werte die Bestgerade gelegt, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt wird.

Nach Gleichung (19) wird das magnetische Moment in Bohr'schen Magnetonen errechnet (73):

$$\mu_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{3R (T + \theta) \cdot \chi_{\text{mol}}}{N_L^2}} \quad (19)$$

Die Einheit von μ_{exp} ist $\sqrt{\text{dyn cm}^2}$.

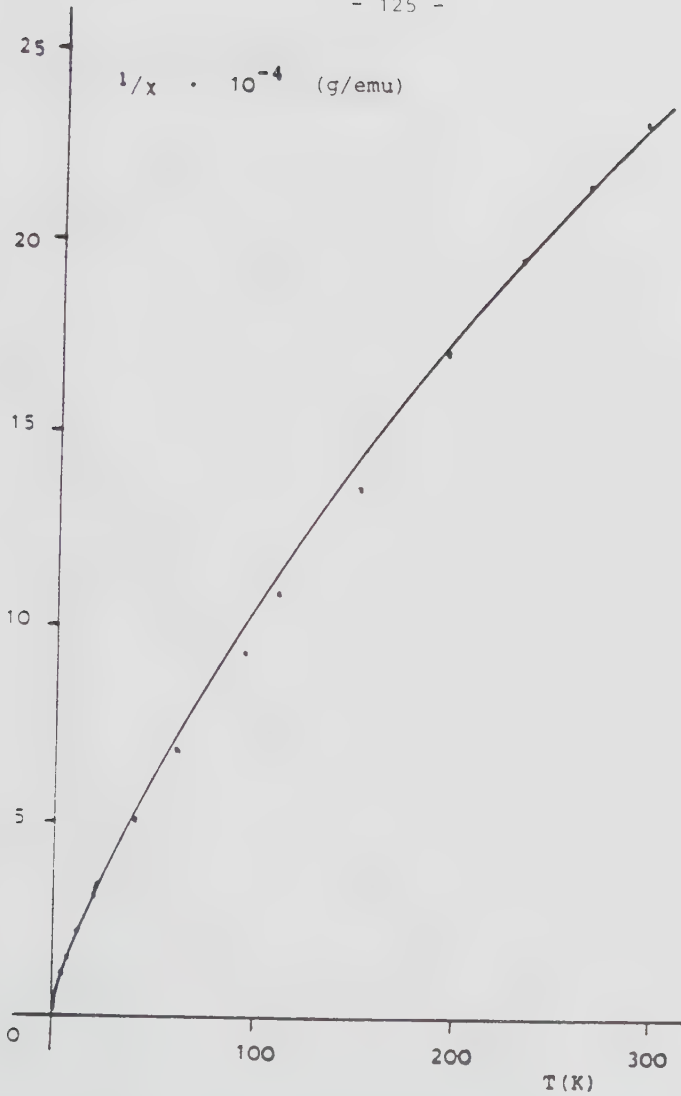
Durch Einsetzen der Loschmidt'schen Zahl N_L und der Gas-konstante R geht Gleichung (19) in die Gleichung (20) über:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B} = 2.84 \sqrt{\chi_M (T + \theta)} \quad (20)$$

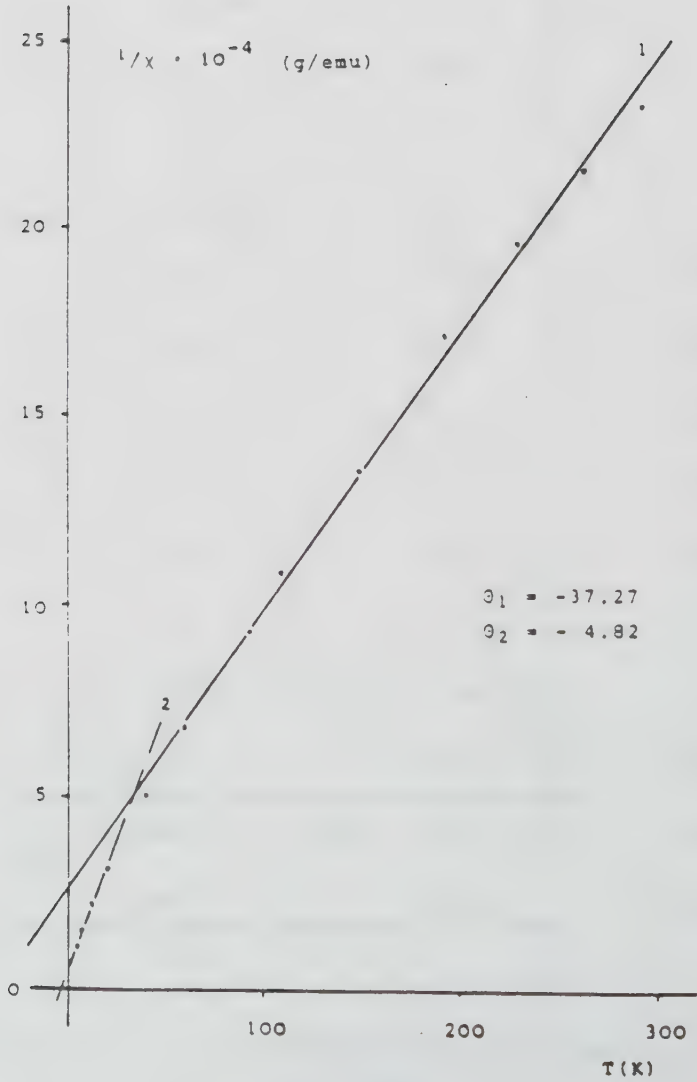
9.1. Cs₂NpCl₆

T (K)	$\chi \times 10^6$	$1/\chi \times 10^{-4}$
4.7	88.84	1.126
7.0	66.11	1.513
12.0	45.70	2.188
20.0	32.59	3.069
40.0	20.13	4.969
60.0	14.69	6.806
93.0	10.71	9.340
110.0	9.215	10.85
149.0	7.414	13.49
194.0	5.853	17.09
231.0	5.129	19.50
265.0	4.679	21.37
294.0	4.338	23.05

Tabelle 11 : Suszeptibilität von Cs₂NpCl₆
 χ (emu/g)



Figur 53 : Reziproke Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6



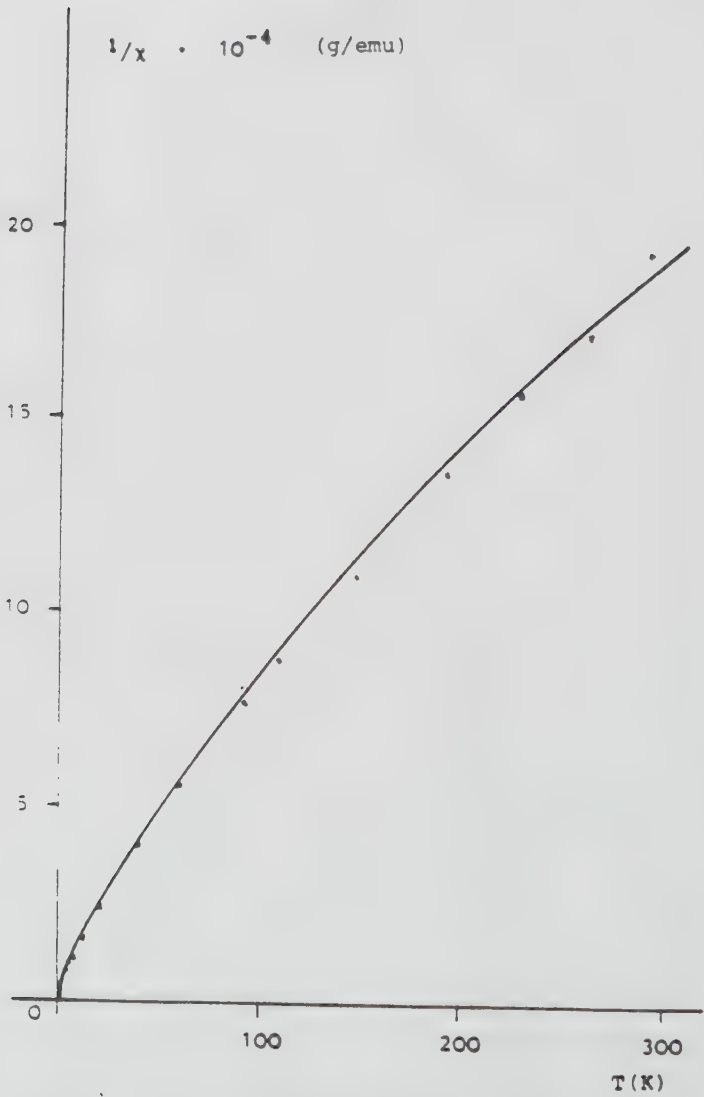
Figur 54 : Bestimmung der Weiss'schen Konstante von Cs_2NdCl_6

9.2. Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)

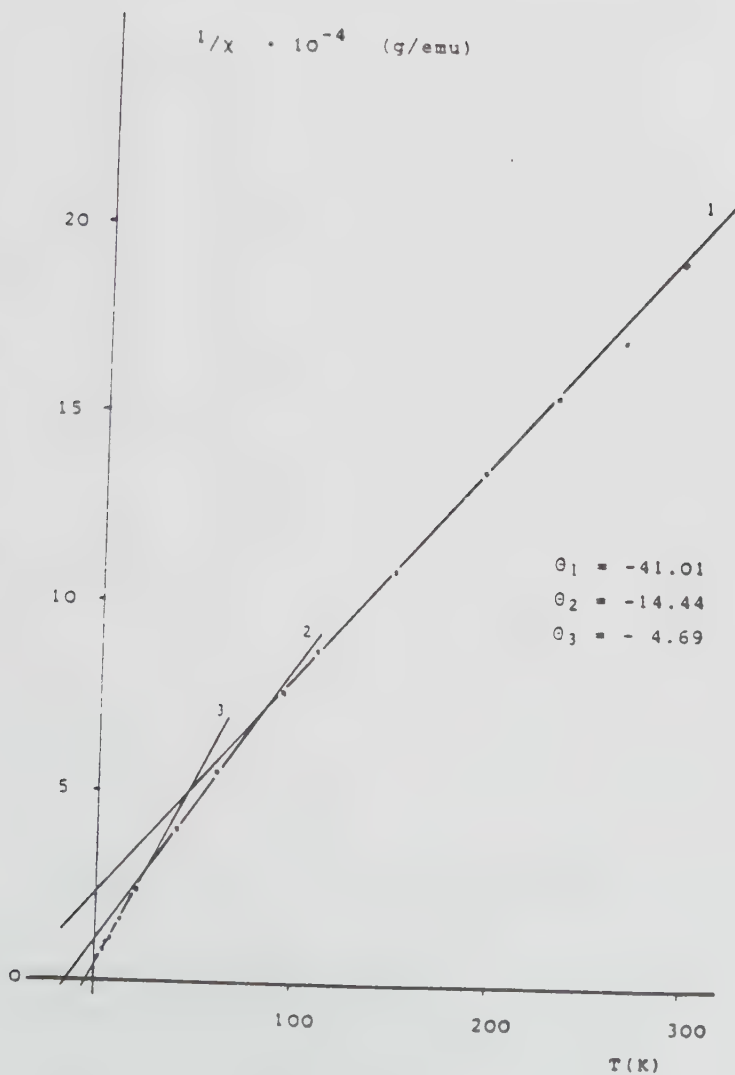
T (K)	$\chi \times 10^6$	$1/\chi \times 10^{-4}$
4.2	121.26	0.825
5.4	103.52	0.966
7.0	87.76	1.140
12.0	61.43	1.628
20.0	42.51	2.352
40.0	24.98	4.003
60.0	18.24	5.482
93.0	13.11	7.628
110.0	11.52	8.681
149.0	9.221	10.84
194.0	7.417	13.48
231.0	6.464	15.47
265.0	5.883	17.00
295.0	5.235	19.10

Tabelle 12 : Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)

χ (emu/g)



Figur 55 : Reziproke Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)

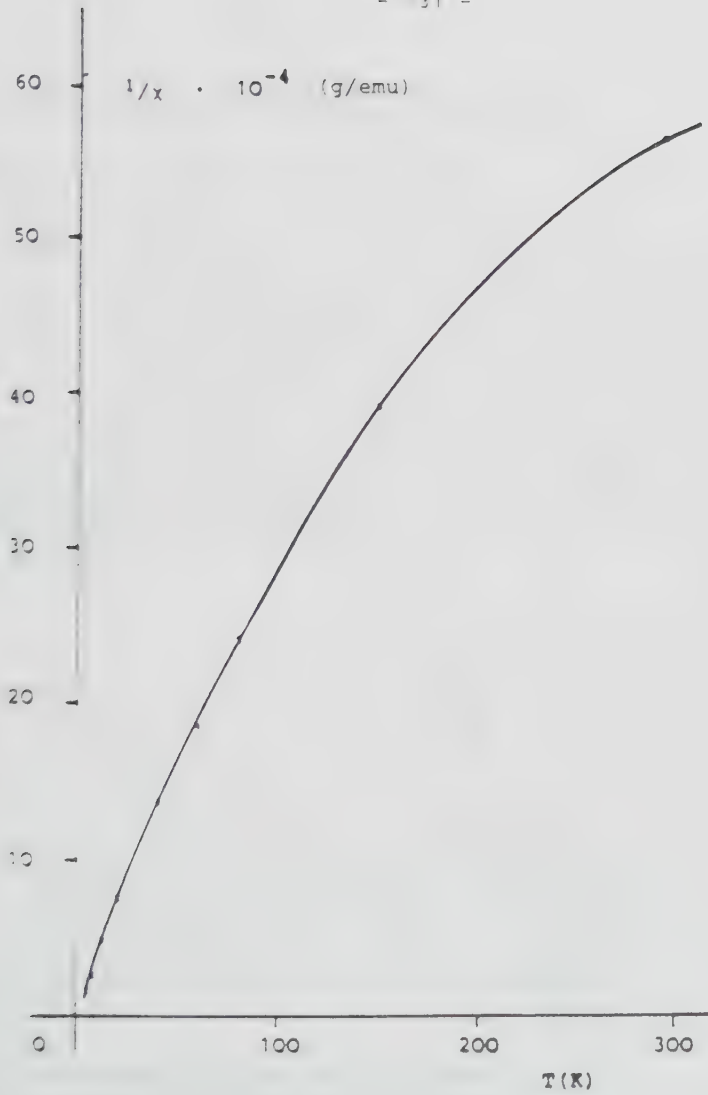


Figur 56 : Bestimmung der Weiss'schen Konstante von Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt)

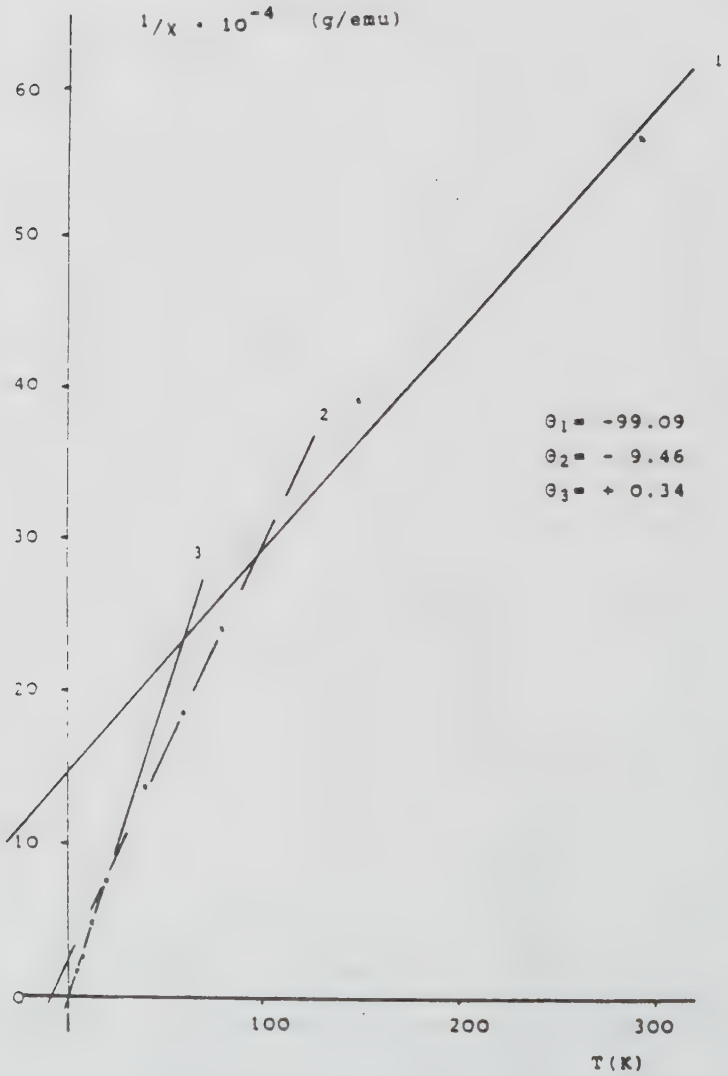
9.3. $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

T(K)	$\chi \times 10^6$	$1/\chi \times 10^{-4}$
4.4	60.44	1.655
7.0	40.55	2.466
12.0	21.22	4.713
20.0	13.01	7.688
40.0	7.306	13.69
60.0	5.386	18.57
80.0	4.170	23.98
150.0	2.557	39.11
295.0	1.779	56.21

Tabelle 13 : Suszeptibilität von $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$
 χ (emu/g)



Figur 57 : Reziproke Suszeptibilität von
Ammoniumneptunyl(VI)carbonat



Figur 58 : Bestimmung der Weiss'schen Konstante
von Ammoniumneptunyl(VI)carbonat

10. Diskussion der Suszeptibilitätsmessungen

Suszeptibilitätsmessungen an TlV_5S_8

Die Verbindung TlV_5S_8 wurde als inaktive Probestanz zwischen 4.2 K und 294 K in Magnetfeldern von 7 bis 11 kG vermessen. TlV_5S_8 zeigt einen temperaturunabhängigen Pauli-Paramagnetismus mit einer Suszeptibilität von $\chi = 2.43 \cdot 10^{-3}$ (emu/mol). Dieser Wert stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von $\chi_{300\text{K}} = 2.51 \cdot 10^{-3}$ (emu/mol) sehr gut überein (55) (56). Dieser Versuch bestätigt die einwandfreie Funktion des Pendelsuszeptometers, so daß Messungen an radioaktiven Substanzen durchgeführt werden konnten.

Suszeptibilitätsmessungen an Cs_2NpCl_6

Wie aus den Figuren 53 und 55 hervorgeht, zeigen Cs_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) einen nicht-linearen Verlauf für $1/\chi$ vs. T. Von Raumtemperatur bis 80 K gehorchen die beiden Salze dem Curie-Weiss'schen -Gesetz. Unterhalb 80 K weichen sie jedoch davon ab. Zur Bestimmung der Weiss'schen-Konstante θ und der Curie-Konstante C wurde in verschiedene Temperaturbereiche aufgeteilt und für die einzelnen Temperaturabschnitte die Geraden nach der Least-Square-Methode berechnet.

In der Tabelle 14 sind die Daten für den Temperaturbereich, C, θ und die berechneten magnetischen Momente μ zusammengefaßt.

Tabelle 14 : Magnetische Daten von Cs_2NpCl_6

Verbindung	Temperatur- bereich (K)	C^a (emu/mol)	θ^a (K)	μ_{eff} (μ_B)
$\text{Cs}_2\text{NpCl}_6^b$	4.7 - 60	0.61 ± 0.05	4.82	2.20 ± 0.09
	60 - 294	0.99 ± 0.03	37.27	2.83 ± 0.03
$\text{Cs}_2\text{NpCl}_6^b$ (abgeschreckt)	4.2 - 20	0.75 ± 0.02	4.69	2.46 ± 0.03
	20 - 60	1.00 ± 0.04	14.44	2.84 ± 0.05
	60 - 295	1.27 ± 0.03	41.01	3.20 ± 0.03
$\text{Cs}_2\text{NpCl}_6^c$	2.5 - 8	0.40	0.65	1.80
	6 - 45	0.66	5.1	2.30
	45 - 75	1.18	40	3.07
	95 - 303 ^d	1.14	65	3.02
$\text{Cs}_2\text{NpCl}_6^e$	93 - 303	----	71	3.10

^a $\chi_m = C/(T + \theta)$

^b diese Arbeit

^c Karraker and Stone (57)

^d Karraker and Stone
recalculated from
Ref. (57)

^e Bagnall and Laidler (10)

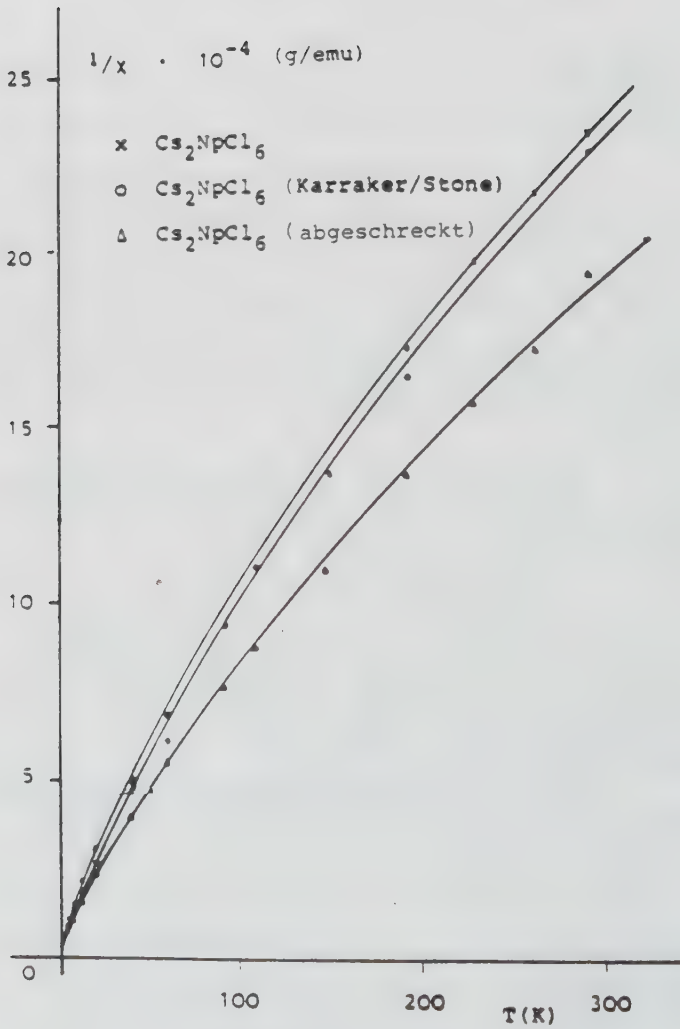
In der Figur 59 sind die Kurven von $1/\chi$ vs. T (diese Arbeit) mit der von D.G. Karraker und J.A. Stone (57) verglichen. Die von K.W. Bagnall und J.B. Laidler (10) gemessenen Werte wurden in χ_g (emu/g) umgerechnet und die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur in der Figur 60 dargestellt.

Unterschiede in den beobachteten Suszeptibilitäten der Cs_2NpCl_6 -Verbindungen sind auf die Darstellungsmethodik zurückzuführen. Während im vorliegenden Falle die Salze aus der Schmelze gewonnen wurden, sind die von Bagnall und Karraker vermessenen Verbindungen aus einer salzsauren Lösung hergestellt worden. Dies wird durch die abweichenden Suszeptibilitäten von Cs_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) bestätigt, da die Gitterdefekte mit in Betracht gezogen werden müssen.

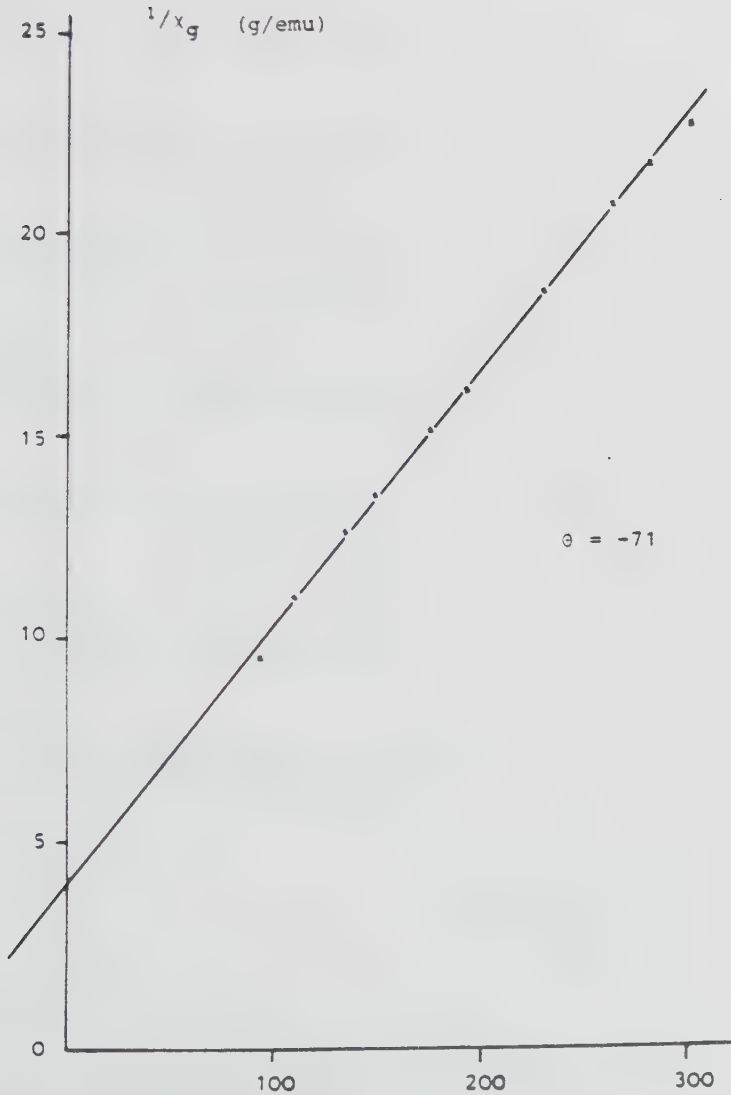
Ferromagnetismus kann ausgeschlossen werden, wie die vom Magnetfeld unabhängigen Suszeptibilitäten in den Tabellen 15 und 16 zeigen.

Die Weiss'schen-Konstanten $\theta = 37.27$ K und $\theta = 41.01$ K für Cs_2NpCl_6 bzw. Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) deuten auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung hin (Tabelle (14)). Vergleiche mit weiteren Np^{4+} -Verbindungen ($5f^3$) besitzen, größenordnungsmäßig, gleiche magnetische Momente (58) (59) (60) (61) (62) (63).

Eine gute Übereinstimmung der C- und θ -Werte bestätigen die Suszeptibilitätsmessungen.



Figur 59 : Reziproke Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6



Figur 60 : Reziproke Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6
nach Bagnall und Laidler (10)

$\chi \cdot 10^6$ (emu/g)									
T (K)	Potl.		4	5	6	7	8	9	
	I (A)	H (kG)							
4.7			89.05	88.13	89.33	-----	-----	-----	± 0.63
7.0			65.76	65.11	66.23	66.53	66.90	-----	± 0.70
12.0			44.73	45.19	45.68	45.89	45.97	46.75	± 0.69
20.0			32.16	32.01	32.90	32.65	32.31	33.49	± 0.55
40.0			19.83	19.83	20.09	20.15	20.29	20.56	± 0.28
60.0			14.40	14.36	14.65	14.80	14.87	15.08	± 0.28
93.0			10.45	10.52	10.69	10.74	10.83	11.01	± 0.20
110.0			8.820	9.112	9.185	9.297	9.369	9.506	± 0.24
149.0			7.148	7.371	7.381	7.424	7.537	7.622	± 0.16
194.0			5.553	5.907	5.835	5.867	5.958	5.995	± 0.16
231.0			4.677	5.292	5.130	5.130	5.218	5.324	± 0.24
265.0			4.383	4.956	4.711	4.624	4.688	4.713	± 0.18
294.0			4.148	4.672	4.348	4.256	4.272	4.332	± 0.18

Tabelle 15 : Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6 - Abhängigkeit vom Magnetfeld H
(bzw. Stromstärke I, Potentiometereinstellung)

$\chi \cdot 10^6$ (emu/g)

T (K)	Potl.		4		5		6		7		8		9	
	I (A)		26		33		40		46		52		60	
	H (kG)		5.61		6.93		8.18		9.31		10.46		11.01	
4.2	120.3		119.2		121.9		121.4		123.5		-----		± 1.63	
5.4	100.6		101.0		103.0		105.5		105.2		105.8		± 2.33	
7.0	83.83		85.01		87.81		88.97		89.76		91.16		± 2.83	
12.0	60.72		60.43		61.79		61.73		61.73		62.20		± 0.69	
20.0	42.85		41.57		42.77		42.67		42.38		42.79		± 0.49	
40.0	24.98		25.09		25.17		25.01		24.67		24.97		± 0.17	
60.0	17.82		18.15		18.44		18.34		18.30		18.39		± 0.23	
93.0	13.39		13.02		13.28		12.93		13.00		13.09		± 0.12	
110.0	11.10		11.37		11.80		11.71		11.55		11.59		± 0.25	
149.0	9.475		8.704		9.273		9.152		9.301		9.420		± 0.28	
194.0	6.841		7.053		7.889		7.809		7.460		7.447		± 0.41	
231.0	6.536		5.798		6.666		6.654		6.612		6.515		± 0.33	
265.0	5.423		5.512		6.231		6.263		6.036		5.834		± 0.36	
295.0	4.984		4.808		5.489		5.397		5.428		5.303		± 0.27	

Tabelle 16 : Suszeptibilität von Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) - Abhängigkeit vom Magnetfeld II (bzw. Stromstärke I, Potentionmeter-einstellung)

Suszeptibilitätsmessungen an $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$

Das Ammoniumneptunylcarbonat (ANC) zeigt paramagnetisches Verhalten. Aus dem Verlauf der Kurve $1/\chi$ vs. T ist ersichtlich (Figur 58), daß zwischen Raumtemperatur und 80 K das Curie-Weiss'sche-Gesetz befolgt wird. Unterhalb 80 K stellt man Abweichungen vom Curie-Weiss'schen-Gesetz fest. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, daß die Ionen im Kristallfeld verschiedenen energetischen Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung unterliegen.

Für das ANC, bei dem Neptunium als $\text{Np}^{6+}(5f^1)$ vorliegt, wurden folgende Konstanten gefunden (Tabelle 17):

Verbindung	Temp. (K)	C^a (emu/mol)	θ^a (K)	μ_{eff} (μ_B)
$(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$	4.4 - 20	0.13 ± 0.05	- 0.34	1.04 ± 0.02
	20 - 80	0.19 ± 0.01	9.46	1.25 ± 0.01
	80 - 295	0.36 ± 0.03	99.09	1.71 ± 0.07
$\text{NaNpO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3^b$	14 - 320	---	51.5	2.19
$\text{Cs}_2\text{NpO}_2\text{Cl}_4^c$	---	---	216	2.32

^a $\chi_m = C/(T + \theta)$

^b D.M. Gruen et al. (61)

^c C. Keller (63)

Tabelle 17 : Magnetische Daten von Ammoniumneptunyl(VI)-carbonat

Auch hier zeigt ein Vergleich mit zwei Np(VI)-Salzen gute Übereinstimmung der Werte für θ und μ_{eff} .

Für ANC kann ebenfalls Ferromagnetismus ausgeschlossen werden, da keine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität von ANC vorhanden ist, wie die Tabelle 18 zeigt.

$\chi \cdot 10^6 \quad (\text{emu/g})$									
T (K)	Poti.	4	5	6	7	8	9		
	I (A)	26	33	40	46	52	60		
	H (kG)	5.61	6.93	8.18	9.31	10.46	11.01		
4.4		61.78	60.00	59.45	-----	-----	-----	± 1.27	
7.0		42.13	41.06	40.72	40.37	39.50	39.49	± 1.00	
12.0		21.96	21.52	21.53	21.35	19.85	21.09	± 0.73	
20.0		13.42	13.08	13.16	12.86	12.70	12.83	± 0.26	
40.0		7.654	7.454	7.304	7.208	7.072	7.144	± 0.22	
60.0		5.750	5.521	5.360	5.314	5.166	5.207	± 0.22	
80.0		4.463	4.337	4.171	4.079	3.965	4.006	± 0.20	
150.0		2.807	2.681	2.579	2.470	2.406	2.398	± 0.16	
295.0		1.979	1.950	1.750	1.676	1.682	1.637	± 0.15	

Tabelle 18 : Suszeptibilität von $(\text{NH}_4)_4\text{NbO}_2(\text{CO}_3)_3$ - Abhängigkeit vom Magnetfeld H (bzw. Stromstärke I, Potentiometereinstellung)

11. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Substanzen waren extrem feuchtigkeitsempfindlich, so daß zu ihrer Präparation und Vermessung die Apparaturen in einer Inertgas-Glovebox installiert werden mußten. Bevor das Phasendiagramm für das pseudobinäre System $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ erstellt wurde, fanden Vorversuche an den Systemen $\text{NaCl} - \text{ThCl}_4$ und $\text{RbCl} - \text{ThCl}_4$ statt, die gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von V.M. Vdovenko (26) und A.Ya. Gershonovich (28) zeigten. Zur Bestimmung der Struktur von Rb_2NpCl_6 wurde das analoge Cäsiumsalz hergestellt. Beide Substanzen konnten tetragonal indiziert werden. Die Gitterkonstanten für Rb_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 sind $a = 8.581 \text{ \AA}$, $c = 7.335 \text{ \AA}$ bzw. $a = 8.657 \text{ \AA}$, $c = 7.577 \text{ \AA}$. Im Phasendiagramm $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ wurde eine congruent schmelzende Verbindungen gefunden: Rb_2NpCl_6 (634.5 Mol% NpCl_4 , 687 °C).

Daneben wurden incongruent schmelzende Verbindungen festgestellt, deren Existenz durch Untersuchungen mit Hilfe eines Hochtemperaturdiffraktometers bestätigt werden muß. Das Phasendiagramm von $\text{RbCl} - \text{NpCl}_4$ stützt sich in erster Linie auf Untersuchungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse. Ein Vergleich mit den analogen Systemen $\text{RbCl} - \text{UCl}_4$ (40) und $\text{CsCl} - \text{UCl}_4$ (41) zeigte eine gute Übereinstimmung.

Ferner wurde ein Pendelsuszeptometer zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität an radioaktiven Substanzen erstellt und erprobt. Mit dieser Apparatur wurden vier Verbindungen vermessen:

- a) TlV_5S_8 (V^{3+} , $3d^2$), zeigt einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus
- b) Cs_2NpCl_6 und Cs_2NpCl_6 (abgeschreckt) (Np^{4+} , $5f^3$), welche von Raumtemperatur bis 80 K dem Curie-Weiss'schen -Gesetz folgen.

- c) $(\text{NH}_4)_4\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3$ (Np^{6+} , $5f^1$) zeigt oberhalb 80 K ein dem Curie-Weiss'schen -Gesetz gehorchenden paramagnetischen Verlauf von $1/\chi$ gegen T. Die relativ große Weiss'sche Konstante $\Theta = 99.09$ K ist mit Vorsicht zu betrachten, da hier sehr wenig Meßdaten vorhanden waren.

Die unter b) und c) aufgeführten Verbindungen zeigten unterhalb 80 K Abweichungen vom Curie-Weiss'schen -Gesetz. Um hierüber genaue Aussagen machen zu können, sind weitere Untersuchungen notwendig. Gegenüber theoretischen Berechnungen (68) (64) (65) (66) (67), die recht kompliziert sind, zeigten die gemessenen Suszeptibilitäten kleinere Werte, da die $5f^n$ -Elektronen durch das Kristallfeld (6s- und 6p-Elektronen) abgeschirmt werden. Weitere Untersuchungen an M_2NpCl_6 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und Rb) müssen durchgeführt werden. Die Darstellung der Salze des Typs M_2NpBr_6 und M_2NpJ_6 ($\text{M} = \text{Alkalimetalle}$) sind ebenfalls von großem Interesse, um den Einfluß verschiedener Liganden im Magnetfeld deutlich zu machen und durch die Suszeptibilitätsmessungen Aussagen zur Stärke der chemischen Bindung zu treffen.

Die Verbindung Rb_2NpCl_6 konnte wegen ihrer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit leider nicht magnetisch vermessen werden. An einer geeigneten Verschlußart der Probenbehälter wird zur Zeit gearbeitet.

Die Eichmessung an 676 ng Substanz zur Bestimmung der Apparatekonstanten hat gezeigt, daß Probenmengen im Nanogramm-bereich ohne weiteres gemessen werden können (Tab.8, S.116).

Weitere Aussagen über Struktur und magnetisches Verhalten können nur mit Hilfe von Mößbauerspektroskopie, Neutronenbeugung und Tieftemperaturabsorptionsspektroskopie gemacht werden (eine Apparatur zur Bestimmung der Absorptionsspektren bei Temperaturen des flüssigen Heliums befindet sich derzeit im Aufbau).

12. Anhang

Anhang 1

Berechnung der Gerätekonstanten des Suszeptometers

Die Gerätekonstante K wird nach folgender Formel berechnet:

$$K = \frac{M_p}{M_t} \cdot \frac{x_{p2} - x_{p1}}{d_2 - d_1} .$$

M_p = Masse der Probe

M_t = totale Masse (Tiegel + Haken + Quarzfaden + Probe)

x_{p2} = Suszeptibilität bei konstantem Feld und der Temperatur T_2

x_{p1} = Suszeptibilität bei konstantem Feld und der Temperatur T_1

d_2 = Auslenkung der Probe bei T_2

d_1 = Auslenkung der Probe bei T_1

Eingabe:	Adresse:	Speicherbelegung:
M_p (g)	A'	01
M_t (g)	B'	02
M_o (g)	C'	03
x_{p1} (emu/g)	A	04
x_{p2} (emu/g)	B	05
d_1 (cm)	C	06
d_2 (cm)	D	07

Start: E

Output:

1) K (cm²/g)

2) x_o (emu/g)

Programm zur Berechnung der Gerätekonstanten K

000	76	LBL	061	45	
001	76	R/S	062	41	RCL
002	42	STD	063	00	00
003	01	01	064	35	=
004	91	R/S	065	99	PRT
005	76	LBL	066	43	RCL
006	17	31	067	01	01
007	42	STD	068	55	-
008	02	02	069	43	RCL
009	91	R/S	070	02	02
010	76	LBL	071	35	=
011	18	01	072	42	STD
012	42	STD	073	10	10
013	05	05	074	43	RCL
014	91	R/S	075	06	06
015	76	LBL	076	55	-
016	11	A	077	43	RCL
017	42	STD	078	07	07
018	04	04	079	35	=
019	91	R/S	080	42	STD
020	76	LBL	081	11	11
021	12	B	082	31	-
022	42	STD	083	35	-
023	05	05	084	01	1
024	91	R/S	085	35	=
025	76	LBL	086	35	1-X
026	13	0	087	65	<
027	42	STD	088	53	<
028	06	06	089	53	<
029	91	R/S	090	43	RCL
030	76	LBL	091	05	05
031	14	D	092	65	X
032	42	STD	093	43	RCL
033	07	07	094	11	11
034	91	R/S	095	51	<
035	76	LBL	096	75	-
036	13	E	097	43	RCL
037	43	RCL	098	04	04
038	01	01	099	54	>
039	55	+	100	35	=
040	43	RCL	101	55	X
041	02	02	102	43	RCL
042	35	=	103	10	10
043	42	STD	104	35	=
044	00	00	105	99	PRT
045	43	RCL	106	91	R/S
046	07	07	107	00	0
047	75	-	108	00	0
048	43	RCL	109	00	0
049	06	06	110	00	0
050	55	=	111	00	0
051	35	1-X	112	00	0
052	65	<	113	00	0
053	53	<	114	00	0
054	43	RCL	115	00	0
055	05	05			
056	75	-			
057	43	RCL			
058	04	04			
059	54	>			
060	35	=			

Anhang 2

Berechnung der Suszeptibilität x_x einer Probe x

Die Suszeptibilität der Probe x und die Suszeptibilität des leeren Probenbehälters x_o werden nach folgender Formel berechnet:

$$x_x = \frac{(M_o + M_h + M_{f/2} + M_x)}{M_x} Kd_x - \frac{(M_o + M_h + M_{f/2})}{M_x} Kd_o,$$

wobei $x_o = Kd_o (M_o + M_{f/2}) / M_x$.

M_o = Masse des Tiegels

M_h = Masse des Hakens

$M_{f/2}$ = halbe Masse des
Pendels

M_x = Masse der Probe

d_x = Auslenkung der Probe

d_o = Auslenkung des leeren
Tiegels

K = Gerätekonstante für vor-
gegebenes Feld H

Eingabe:	Adresse:	Speicherbelegung:
M_o (g)	A'	00
M_h (g)	B'	01
$M_{f/2}$ (g)	C'	02
M_x (g)	D'	03
K (cm ² /g)	A	04
d_x (cm)	B	05
d_o (cm)	C	06
T (K)	D	--
Start: E	Output: x_x	
E'	x_o	

Programm zur Berechnung der Suszeptibilität einer Probe x
und der Suszeptibilität des Probenbehälters

000	7	LSL	081	43	RCL	101	43	RCL
001	00	STO	082	00	STO	102	00	STO
002	00	STO	083	43	STO	103	43	STO
003	01	01	084	43	STO	104	43	STO
004	01	01	085	43	STO	105	43	STO
005	01	01	086	43	STO	106	43	STO
006	01	01	087	43	STO	107	43	STO
007	01	01	088	43	STO	108	43	STO
008	01	01	089	43	STO	109	43	STO
009	01	01	090	43	STO	110	43	STO
010	01	01	091	43	STO	111	43	STO
011	01	01	092	43	STO	112	43	STO
012	01	01	093	43	STO	113	43	STO
013	01	01	094	43	STO	114	43	STO
014	01	01	095	43	STO	115	43	STO
015	01	01	096	43	STO	116	43	STO
016	01	01	097	43	STO	117	43	STO
017	01	01	098	43	STO	118	43	STO
018	01	01	099	43	STO	119	43	STO
019	01	01	100	43	STO	120	43	STO
020	01	01	101	43	STO	121	43	STO
021	01	01	102	43	STO	122	43	STO
022	01	01	103	43	STO	123	43	STO
023	01	01	104	43	STO	124	43	STO
024	01	01	105	43	STO	125	43	STO
025	01	01	106	43	STO	126	43	STO
026	01	01	107	43	STO	127	43	STO
027	01	01	108	43	STO	128	43	STO
028	01	01	109	43	STO	129	43	STO
029	01	01	110	43	STO	130	43	STO
030	01	01	111	43	STO	131	43	STO
031	01	01	112	43	STO	132	43	STO
032	01	01	113	43	STO	133	43	STO
033	01	01	114	43	STO	134	43	STO
034	01	01	115	43	STO	135	43	STO
035	01	01	116	43	STO	136	43	STO
036	01	01	117	43	STO	137	43	STO
037	01	01	118	43	STO	138	43	STO
038	01	01	119	43	STO	139	43	STO
039	01	01	120	43	STO	140	43	STO
040	01	01	121	43	STO	141	43	STO
041	01	01	122	43	STO	142	43	STO
042	01	01	123	43	STO	143	43	STO
043	01	01	124	43	STO	144	43	STO
044	01	01	125	43	STO	145	43	STO
045	01	01	126	43	STO	146	43	STO
046	01	01	127	43	STO	147	43	STO
047	01	01	128	43	STO	148	43	STO
048	01	01	129	43	STO	149	43	STO
049	01	01	130	43	STO	150	43	STO
050	01	01	131	43	STO	151	43	STO
051	01	01	132	43	STO	152	43	STO
052	01	01	133	43	STO	153	43	STO
053	01	01	134	43	STO	154	43	STO
054	01	01	135	43	STO	155	43	STO
055	01	01	136	43	STO	156	43	STO
056	01	01	137	43	STO	157	43	STO
057	01	01	138	43	STO	158	43	STO
058	01	01	139	43	STO	159	43	STO
059	01	01	140	43	STO	160	43	STO
060	01	01	141	43	STO	161	43	STO

Anhang 3

Berechnung der Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 und a_3 für eine Gleichung dritten Grades

Vor Eingabe des Programmes muß die Speicherbereichsverteilung durch die Tastenfolge 5 Op 17 auf "559.49" eingestellt werden.

Eingabe:

Wertepaare aus der Messung x/y , von $x_1 - x_n$ und $y_1 - y_n$

x_1 auf A

y_1 auf B

x_2 auf A

y_2 auf B

... bis

x_n auf A

y_n auf B

Immer diese Reihenfolge!

Nach Eingabe sämtlicher Wertepaare (mind. 4) wird mit C gestartet. Nach ca. 2 1/2 min leuchtet der Wert für a_3 auf. Durch jeweiliges Drücken von R/S werden anschließend nacheinander a_2 , a_1 und a_0 abgerufen.

Bei Verwendung des Druckers PC 100A werden die R/S-Befehle auf den Programmplätzen 212, 229, 246 und 263 gelöscht, d.h. das Programm stoppt nicht, sondern der Rechner druckt die errechneten Werte aus und schreibt automatisch daneben den Namen der Größe (a_0 , a_1 ...).

Zur Kontrolle des Ergebnisses kann über E ein beliebiger x -Wert eingegeben werden, um den dazugehörigen y -Wert zu erhalten, nach der Formel:

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 .$$

Programm zur Berechnung der Koeffizienten a_0 , a_1 , a_2 und a_3
aus Meßwerten x und y einer Gleichung dritten Grades für
Kurvenfitting.

0000	7	LBL	0000	40	40	0000	01	01
0001	10	STO	0001	40	40	0001	01	RCL
0002	17	STO	0002	16	16	0002	19	STO
0003	44	SUM	0003	16	16	0003	02	STO
0004	03	02	0004	44	44	0004	43	RCL
0005	44	SUM	0005	16	16	0005	20	STO
0006	05	05	0006	44	44	0006	03	03
0007	44	SUM	0007	16	16	0007	43	RCL
0008	32	32	0008	44	44	0008	21	STO
0009	44	SUM	0009	16	16	0009	04	04
0010	03	03	0010	44	44	0010	43	SBR
0011	44	SUM	0011	16	16	0011	43	STO
0012	06	06	0012	44	44	0012	43	STO
0013	44	SUM	0013	16	16	0013	23	STO
0014	09	09	0014	44	44	0014	43	SBR
0015	44	SUM	0015	16	16	0015	44	SUM
0016	33	33	0016	44	44	0016	43	RCL
0017	44	RCL	0017	16	16	0017	22	STO
0018	17	17	0018	44	44	0018	43	EXC
0019	44	SUM	0019	16	16	0019	01	01
0020	04	04	0020	44	44	0020	43	EXC
0021	44	SUM	0021	16	16	0021	05	05
0022	07	07	0022	44	44	0022	43	STO
0023	44	SUM	0023	16	16	0023	02	02
0024	10	10	0024	44	44	0024	43	RCL
0025	44	SUM	0025	16	16	0025	19	19
0026	13	13	0026	44	44	0026	48	EXC
0027	44	SUM	0027	16	16	0027	06	06
0028	34	34	0028	44	44	0028	42	STO
0029	44	SUM	0029	16	16	0029	03	03
0030	01	01	0030	44	44	0030	43	RCL
0031	44	SUM	0031	16	16	0031	20	20
0032	14	14	0032	44	44	0032	48	EXC
0033	44	SUM	0033	16	16	0033	07	07
0034	08	08	0034	44	44	0034	42	STO
0035	44	SUM	0035	16	16	0035	04	04
0036	11	11	0036	44	44	0036	43	RCL
0037	44	SUM	0037	16	16	0037	21	21
0038	14	14	0038	44	44	0038	42	STO
0039	44	SUM	0039	16	16	0039	08	08
0040	08	08	0040	44	44	0040	43	SBR
0041	44	SUM	0041	16	16	0041	42	STO
0042	14	14	0042	44	44	0042	42	STO
0043	44	SUM	0043	16	16	0043	29	29
0044	08	08	0044	44	44	0044	71	SBR
0045	44	SUM	0045	16	16	0045	44	SUM
0046	12	12	0046	44	44	0046	43	STO
0047	44	SUM	0047	16	16	0047	43	STO
0048	15	15	0048	44	44	0048	43	STO

```

171 48 EXC
172 01 1
173 02 3
174 00 0
175 04 4
176 03 OP
177 04 04
178 43 RCL
179 06 06
180 48 EXC
181 09 09
182 13 13
183 48 EXC
184 10 10
185 48 EXC
186 14 14
187 48 EXC
188 11 11
189 48 EXC
190 15 15
191 48 EXC
192 12 12
193 48 EXC

```

```

200 00 0
201 03 3
202 01 1
203 06 06
204 09 09
205 48 EXC
206 04 04
207 43 RCL
208 02 2
209 03 3
210 00 0
211 02 2
212 04 04
213 43 RCL
214 05 5
215 43 RCL
216 07 07
217 43 RCL
218 08 08
219 01 1
220 03 3
221 00 0
222 02 2
223 04 04
224 43 RCL
225 05 5
226 43 RCL
227 07 07
228 43 RCL
229 08 08
230 01 1
231 03 3
232 00 0
233 02 2
234 04 04
235 43 RCL
236 05 5
237 43 RCL
238 07 07
239 43 RCL
240 08 08
241 01 1
242 03 3
243 00 0
244 02 2
245 04 04
246 43 RCL
247 05 5
248 43 RCL
249 07 07
250 43 RCL

```

```

251 08 08
252 01 1
253 03 3
254 00 0
255 02 2
256 04 04
257 43 RCL
258 05 5
259 43 RCL
260 07 07
261 43 RCL
262 08 08
263 01 1
264 03 3
265 00 0
266 02 2
267 04 04
268 43 RCL
269 05 5
270 43 RCL
271 07 07
272 43 RCL
273 08 08
274 01 1
275 03 3
276 00 0
277 02 2
278 04 04
279 43 RCL
280 05 5
281 43 RCL
282 07 07
283 43 RCL
284 08 08
285 01 1
286 03 3
287 00 0
288 02 2
289 04 04
290 43 RCL
291 05 5
292 43 RCL
293 07 07
294 43 RCL
295 08 08
296 01 1
297 03 3
298 00 0
299 02 2
300 04 04

```

```

330 43 RCL
331 11
332 X
333 RCL
334 14
335 +
336 RCL
337 13
338 X
339 RCL
340 16
341 X
342 RCL
343 06
344 +
345 RCL
346 16
347 X
348 RCL
349 07
350 X

```

```

380 04
381 EXC
382 03
383 RCL
384 03
385 X
386 RCL
387 05
388 =
389 STO
390 03
391 RCL
392 10
393 EXC
394 02
395 EXC
396 10
397 RCL
398 11
399 EXC
400 03

```

```

401 04
402 EXC
403 04
404 EXC
405 16
406 EXC
407 X
408 RCL
409 RCL
410 13
411 X
412 STO
413 06
414 RCL
415 00
416 X
417 RCL
418 03
419 EXC
420 RCL
421 24
422 X
423 RCL
424 25
425 =
426 RTN
427 LBL
428 SUM
429 RCL
430 25
431 EXC
432 16
433 EXC
434 12
435 STO
436 08
437 RCL
438 03
439 EXC
440 15
441 EXC
442 11
443 STO
444 07
445 RCL
446 02
447 EXC
448 14
449 EXC
450 10

```


13. Literaturverzeichnis

- 1) C.J. Barton, R.J. Sheil und W.R. Grimes
Chloride Mixtures Containing UCl_4
ORNL - 1556, S. 43 (1953)
- 2) C.J. Barton, R.J. Sheil, A.B. Wilkerson und W.R. Grimes
Thermal Analysis of Chloride Fuels
ORNL - 1609, S. 58 (1953)
- 3) C.J. Barton, A.B. Wilkerson, T.N. McVay, R.J. Sheil
und W.R. Grimes
Thermal Analysis of Chloride and Mixed Chloride-Fluoride
Systems
ORNL - 1729, S. 47 (1954)
- 4) R.E. Thoma
Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials
ORNL - 2548, S.137 (1959)
- 5) J.A. Leary
Temperature-Composition Diagrams of Pseudo-Binary
Systems Containing Plutonium(III)Halides
LA - 2661 (1962)
- 6) C.W. Bjorklund, J.G. Reavis, J.A. Leary und K.A. Walsh
Phase Equilibria in the Binary Systems PuCl_3 -NaCl and
 PuCl_3 -LiCl
J. Phys. Chem. 63, 1774 - 1777 (1959)
- 7) R. Benz, Milton Kahn und J.A. Leary
Phase Equilibria of the Binary System PuCl_3 -KCl
J. Phys. Chem. 63, 1983 (1959)
- 8) R. Benz und R.M. Douglass
Phase Equilibria in the Binary Systems PuCl_3 -RbCl und
 PuCl_3 -CsCl
J. Phys. Chem. 65, 1461 - 1462 (1961)

- 9) K.W.R. Johnson, Milton Kahn und J.A. Leary
Phase Equilibria in Fused Salt Systems: Binary Systems
of Plutonium(III)Chloride with the Chlorides of
Magnesium, Calcium, Strontium, and Barium
J. Phys. Chem. 65, 2226 - 2229 (1961)
- 10) K.W. Bagnall und J.B. Laidler
Neptunium Chloro - Complexes
J. Chem. Soc. (A), 1966, 516 - 520
- 11) M. Braun GmbH
Handschuhboxen und Gasreinigungssysteme
- 12) D. Schultze
Differentialthermoanalyse
Verlag Chemie, Weinheim (1969)
- 13) W. Smykatz - Kloss
Differential Thermal Analysis
Applications and Results in Mineralogy
Springer - Verlag, Berlin 1974
- 14) R.C. Mackenzie
Differential Thermal Analysis, Volume 1 und 2
Academic Press, London 1970 und 1972
- 15) Du Pont Instruments
902 und 902H Moisture Evolution Analyzer
- 16) H. Krischner
Einführung in die Röntgenstrukturanalyse
Uni-Text, Vieweg Braunschweig (1974)
- 17) International Tables for X-Ray Crystallography
The Kynoch Press, Birmingham, England 1952
- 18) B.D. Cullity
Elements of X-Ray-Diffraction
Addison - Wesley Publishing Company INC.
Reading, Massachusetts 1967
- 19) H. Neff
Grundlagen und Anwendung der Röntgenstrukturanalyse
R. Oldenbourg, München 1962

- 20) F. Weigel
Actinidenmetalle
in: G. Brauer (Hrsg.)
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Verlag Ferd. Enke, Stuttgart, 1978, S. 1128 und 1256
- 21) D. Brown
Halides of the Lanthanides and Actinides
Wiley Interscience Publisher, London 1968
- 22) A. Voigt und W. Biltz
I. Über 400 °C schmelzende Chloride, aus Oxyden dargestellt
Z. Anorg. Allgem. Chem. 133, 283 (1924)
- 23) W. Klemm und J. Rockstroh
Dichtemessungen an geschmolzenen Chloriden
Z. Anorg. Allgem. Chem. 152, 235 (1926)
- 24) H. v. Wartenberg
Über Thorium
Z. Elektrochemie 15, 866 (1909)
- 25) C. Matignon und M. Bourion
Chlorures Anhydres des Métaux Rares
Ann. chim. phys. (8) 8, 378 (1906)
- 26) V.M. Vdovenko, A.Ya. Gershanovich und I.G. Suglobova
Radiokhimiya, Vol. 16, No. 6, pp 886 - 889 (1974);
Sov. Radiochemistry, Vol.16, p. 863 (1974) (engl. trans.)
- 27) V.I. Ionov, B.G. Korshunov, V.V. Kokorev und
I.S. Morozov
Izv. VUZ. Tsvet. Metal. 3, No. 3, 102 (1960)
- 28) A.Ya. Gershanovich und I.G. Suglobova
Thermographic and X-Ray Diffraction Investigation
of Binary Mixtures Formed by Thorium Tetrachloride
with Chlorides of Potassium, Rubidium, and Cesium
Radiokhimiya, Vol. 22, No. 2, pp. 265 - 270 (1980)
Sov. Radiochemistry, 22, 201 (1980) (engl. trans.)

- 29) Sh. Fried und N. Davidson
The Preparation of Solid Neptunium Compounds
J. Amer. Chem. Soc. 70, 3539 (1948)
- 30) K.W. Bagnall, D. Brown und J.F. Easey
Preparation, Crystallographic Properties, and Infrared
Spectra of Quadrivalent Oxyhalides of Thorium,
Protactinium, Uranium, and Neptunium
J. Chem. Soc. (A), 1968, p. 288
- 31) C. Keller
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie, Weinheim, 1971, S. 272
- 32) P.G. Laubereau
Diss. TU München 1966
- 33) F. Weigel
Actinidenmetalle
in: G. Brauer (Hrsg.)
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Verlag Ferd. Enke, Stuttgart, 1978, S. 1264
- 34) M.I. Pope und M.D. Judd
Differential Thermal Analysis
Heyden, London 1977
- 35) A. Gäumann und J. Oswald
Differentialthermoanalyse, Auswertung und Problematik
Chimia, 21, 421 (1967)
- 36) A. Gäumann
Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm
Chimia, 20, 82 (1966)
- 37) W.J. Smothers
Differential Thermal Analysis
Chemical Publications Co. Inc., New York 1958

- 38) D.Ya. Choporov und E.T. Chudinov
Melting Point and Saturated Vapor Pressure of
Neptunium Tetrachloride
Radiokhimiya, Vol. 10, No. 2, p. 221 (1968)
Sov. Radiochemistry, Vol. 10, p. 208 (1968) (engl. trans.)
- 39) Handbook of Chemistry and Physics
55th Edition
CRC Press, Cleveland 1974 - 1975
- 40) V.M. Vdovenko, V.A. Volkov, I.I. Kozhina und
I.G. Suglobova
Complex Formation in the Systems Uranium Halide -
Alkali Metal Halide
Thermographic and X-Ray Diffraction Studies of the
Binary System UCl_4 - $RbCl$
Radiokhimiya, Vol. 14, No. 3, p. 484 (1972)
Sov. Radiochemistry, Vol. 14, 492 (1972) (engl. trans.)
- 41) V.M. Vdovenko, V.A. Volkov, I.I. Kozhina und
I.G. Suglobova
Complex Formation in the Systems Uranium Halide -
Alkali Metal Halide
Thermographic and X-Ray Diffraction Investigations
of the Binary System UCl_4 - $CsCl$
Radiokhimiya, Vol. 14, No. 3, p. 482 (1972)
Sov. Radiochemistry, Vol. 14, 489 (1972) (engl. trans.)
- 42) B.B. Cunningham
Berkelium and Californium
J. Chem. Educ. 36, 36 (1960)
- 43) M.L. Muga und S.G. Thompson
Methods of Production and Research on Transcurium
Elements
Proc. 2nd. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic
Energy, Geneva Vol. 28, 347 (1958)

- 44) D.B. McWhan
Crystal Structure and Physical Properties of
Americium Metal
Diss. Berkeley, UCRL - 9695 (1961)
- 45) S.A. Marei
Magnetic Properties of Curium Metal and Its Compounds
Diss. Berkeley, UCRL - 11984 (1965)
- 46) B.M. Bansal
Some of the Physical Properties of Curium and
Protactinium Metals and Curium Tetrafluoride
Diss. Berkeley, UCRL - 16782 (1966)
- 47) D.J. Fujita
Some Magnetic, Spectroscopic and Crystallographic
Properties of Berkelium, Californium, and Einsteinium
Diss. Berkeley, UCRL - 19507 (1969)
- 48) T.C. Parsons und B.B. Cunningham
Privatmitteilung an F. Weigel anlässlich eines
Aufenthaltes in Berkeley 1969
- 49) R. Marquart
Privatmitteilung, München 1983
- 50) H.St. Råde
Temperature Dependence of the Magnetic Susceptibility
of Mercury Tetrathiocyanatocobalt
J. Phys. Chem. 77, 424 (1973)
- 51) B.N. Figgis und R.S. Nyholm
A Convenient Solid for Calibration of the Gouy Magnetic
Susceptibility Apparatus
J. Chem. Soc. 4190 (1958)
- 52) H.C. Nelson und J.F. Villa
The Faraday Method. II. A Convenient and Reliable
Support for Low Temperature Measurements
Spectroscopy Letters, 11(1), 67 -72 (1978)

- 53) C.J. O'Connor und E. Sinn
Low Temperature Magnetic Properties and Antiferromagnetic Interactions of the Magnetic Susceptibility Calibrant $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$
Inorganica Chimica Acta, 32, 29 - 32 (1979)
- 54) J.-C. G. Bünzli
Comment of the Use of $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ as Susceptibility Standard
Inorganica Chimica Acta, 36, L413 - L414 (1979)
- 55) W. Bensch
Darstellung und Untersuchung Binärer, Ternärer und Quasiternärer Vanadiumchalkogenide
Diss. LMU München 1983
- 56) L. Fournes, M. Vlasse und M. Saux
Preparation, Properties and Crystal Structure of TlV_5S_8
Mat. Res. Bull., 11, 973 - 980 (1976)
- 57) D.G. Karraker und J.A. Stone
Mössbauer Spectra and Magnetic Susceptibilities of Cs_2NpCl_6 , $((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})_2\text{NpCl}_6$, and $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{NpCl}_6$
Physical Review B, Vol. 22 (1), p. 111 (1980)
- 58) D.G. Karraker, J.A. Stone, E.R. Jones Jr., and N. Edelstein
Bis(Cyclooctatetraenyl)neptunium(IV) and Bis(Cyclooctatetraenyl)plutonium(IV)
J. Am. Chem. Soc., 92, 4841 (1970)
- 59) J.A. Stone und E.R. Jones Jr.
Mössbauer Spectra and Magnetic Susceptibility of Neptunium Tetrachloride below 85 K
J. Chem. Phys., 54, 1713 (1971)
- 60) J.P. Bibler und D.G. Karraker
Diethyldithiocarbamates of Quadrivalent Actinides
Inorg. Chem., 7, 982 (1968)

- 61) D.M. Gruen und C.A. Hutchison Jr.
Magnetic Susceptibilities of Np^{6+} , Np^{5+} , and Np^{4+}
J. Chem. Phys., Vol. 22(3), 386 - 393 (1954)
- 62) R.D. Fischer, P. Laubereau und B. Kanellakopulos
Magnetic Susceptibility Studies and Possible Ground
State Crystal Field Splitting of Two Organometallic
Neptunium(IV) Complexes
Z. Naturforsch., 24a, 616 - 620 (1969)
- 63) C. Keller
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 88
- 64) M.E. Hendricks
Magnetic Properties of Some Actinide Halide Compounds
Diss. , Aiken, Savannah River Laboratory
DP - MS - 71 - 46 (1971)
- 65) P.W. Selwood
Magnetochemistry
Interscience Publishers, Inc., New York 1943
- 66) J.H. Van Vleck
The Molecular Field Model of Exchange Coupling
in Rare Earth Materials
in: Le Roy Eyring, ed., Progress in Science and
Technology of the Rare Earth, Band 2,
Pergamon Press, Oxford 1966
- 67) W. Urland
Ein neuer Beitrag zur Magnetochemie der Seltenen
Erden
Habilitationsschrift, Gießen 1980
- 68) J.L. Smith und E.A. Kmetko
Magnetism or Bonding: A Nearly Periodic Table of
Transition Elements
J. Less - Common Metals, 90, 83 - 88 (1983)

- 69) G.T. Seaborg und J.J. Katz
The Actinide Elements
National Nuclear Energy Series
IV - 14A, pp. 472
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, 1954
- 70) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 4
Transurane Teil C, Verbindungen, pp. 129
Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- 71) E. Vogt
Physikalische Eigenschaften der Metalle
Band I,
Akademische Verlagsgesellschaft
Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1958
- 72) C.J. O'Connor
Magnetochemistry - Advances in Theory and
Experimentation, S. 203
in
S.J. Lippard (ed.), Progress in Inorganic
Chemistry, Volume 29
An Interscience Publication
John Wiley & Sons, New York, 1982
- 73) A. Weiss und H. Witte
Magnetochemie
Verlag Chemie, Weinheim, 1973
- 74) Landolt - Börnstein
E. König und G. König (Hrsg.),
Band II8
Springer Verlag, Berlin, 1976
- 75) E. Müller
Magnetochemische Methoden,
in
Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie III2,
Physikalische Methoden,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955

Lebenslauf

Thomas Lehmann

22.02.1949	geboren in Villingen Eltern: Norbert Lehmann, Papiermacher Liselotte Lehmann, geb. Merckens
	Ausbildung:
1955-1958	Volksschule Villingen
1958-1959	Volksschule Redenfelden
1959-1967	Finsterwalder-Gymnasium Rosenheim
1967-1969	Gymnasium-Landschulheim Schloß Ising
28.06.1969	Abitur
WS 1969/70	Studium der Chemie, Fachrichtung Diplom
-WS 1974/75	an der Ludwig-Maximilians-Universität München
28.09.1972	Diplom-Vorprüfung
31.07.1975	Diplom-Hauptprüfung
01.09.1975-	Diplomarbeit
29.06.1977	unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel
Juli 1977 -	Doktorarbeit
Dez. 1983	Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie der LMU als wissenschaftliche Hilfs- kraft (teilzeitbeschäftigt); Juli 1978 - April 1979 ohne Anstellung; ab April 1979 Weiterführung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. F. Weigel Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

